UNIVERSITÉ DE STRASBOURG FACULTÉ DES SCIENCES

N° d'ordre

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

JEAN DEABRIGES

Licencié ès Sciences physiques
Ingénieur E. N. S. C. S.

Etude de la complexation du Zirconium et du Hafnium par des oxyanions minéraux: détermination des formes ioniques et moléculaires

Soutenue le 18 avril 1969 devant la Commission d'Examen:

MM.	R. ROHMER	Président
	R. WEY	Examinateurs
	C. MAZIÉRES	
	J. HURÉ	
	A. de CALMÉS	

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG FACULTÉ DES SCIENCES

N° d'ordre

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

JEAN DEABRIGES

Licencié ès Sciences physiques
Ingénieur E. N. S. C. S.

Etude de la complexation du Zirconium et du Hafnium par des oxyanions minéraux: détermination des formes ioniques et moléculaires

Soutenue le 18 avril 1969 devant la Commission d'Examen:

MM.	R. ROHMER	Président
	R. WEY	Examinateurs
	C. MAZIÉRES	
	J. HURÉ	
	A. de CALMÉS	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyen honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, H. VILLAT, H.WEISS Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
H. FORESTIER.....	T.	Chimie générale
J. ROTHE.....	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD.....	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY.....	T.	Physique générale et physique nucléaire.
L. SACKMANN.....	T.	Mécanique des fluides
J. BYE.....	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD.....	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY.....	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY.....	T.	Biologie générale
H. BENOIT.....	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER.....	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET.....	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER.....	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER.....	T.	Chimie Minérale
Mle A. GAGNIEU.....	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE.....	T.	Physique générale
F. STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B. WURTZ.....	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET.....	T.	Electrochimie
G. OURISSON.....	T.T.P.	Chimie
A. COCHE.....	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF.....	T.	Physique générale
J. FRENKEL.....	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG.....	T.	Physique
J.P. LONCHAMP.....	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE.....	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET.....	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER.....	T.T.P.	Physique

A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme BRINI M	P.S.C.	Chimie
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Physique
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
G. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E.FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.H. WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D. FOATA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs associés :

A. BANDERET	E.A.H.P.
R. CLELAND	Physique
G. PEROLD	Chimie
J. SAMPSON	Mathématiques

Maîtres de Conférences :

H. DANAN	Physique
Mme WINTER Ch	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques

J. STREITH.....	Chimie
F. GAUTIER.....	Physique propédeutique
G. SUTTER.....	Physique électronique
J.M. LEHN.....	Chimie
Cl. ROBERT.....	Physique
Fr. LACROUTE.....	Biologie végétale
A. GIRARDIE.....	Biologie animale
M. GOUNOT.....	Botanique
J. DEHAND.....	Chimie minérale
J. PRADINES.....	Mathématiques
F. BECKER.....	Physique mathématique
M. KAROUBI.....	Mathématiques
A. MIGNOT.....	Mathématiques appliquées
R. VOLTZ.....	Physique théorique
A. MICHARD.....	Géologie
J.M. GIRAUD.....	Mathématiques
Y. BOULANGER.....	Chimie biologique
D. DACUNHA-CASTELLE.....	Mathématiques
J.P. BRETAGNOLLE.....	Mathématiques
J.J. RIEHL	Chimie

Maître de Conférences associés :

V. AVANISSIAN.....	Mathématiques
J. APSIMON.....	Chimie
R. CAIROLI.....	Mathématiques
E. DADE.....	Mathématiques
H. GOLDWHITE.....	Chimie
G. LETTA.....	Mathématiques
G. RINEHART.....	Mathématiques
M. SZYMONA.....	Chimie biologique

Secrétaire général de la Faculté : G. SAINT-PÉ

à JEANNETTE et ISABELLE

à mes Parents

à mon Maître

Monsieur Raymond ROHMER

Professeur à la faculté des Sciences de Strasbourg

Professeur honoraire de la faculté des Sciences de Rennes

Directeur des études à l'E.N.S.C.S.

en témoignage de notre reconnaissance

Ce travail a été effectué sous la direction de

Monsieur le Professeur R. ROHMER,

au laboratoire de Chimie Minérale et Structurale de la Faculté des Sciences de Strasbourg, laboratoire associé au C.N.R.S.

Nous sommes heureux de pouvoir lui exprimer toute notre reconnaissance pour avoir bien voulu nous accueillir dans son laboratoire et guider nos recherches. Nous avons été très sensible au soutien constant qu'il n'a jamais cessé de nous prodiguer, avec ses conseils et son appui.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur R. WEY, Professeur à la faculté des Sciences de Strasbourg et à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, et à Monsieur C. MAZIERES, Professeur à la faculté des Sciences d'Orsay. Ils nous ont fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre jury de thèse.

Que Messieurs J. HURE et A. de CALMES, du Service d'Etudes Chimiques et d'Analyse du C.E.A., trouvent ici l'expression de notre reconnaissance.

Nous remercions le Commissariat à l'Energie Atomi-

que pour l'aide matérielle qu'il nous a apportée et qui nous a permis d'effectuer ce travail.

Que tous nos camarades et amis du laboratoire soient assurés de notre sympathie. Grâce à eux nous avons travaillé dans une ambiance agréable et amicale. Nous remercions plus particulièrement Madame T. BADER et Mademoiselle C. QUINTON pour leur contribution matérielle et aussi pour leur bonne humeur.

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale

Chapitre I : Méthodes utilisées..... 6

A - Etude des solides..... 6

B - Etude des solutions..... 10

1) Choix d'une méthode

2) Utilisation des résines échangeuses d'ions 13

Chapitre II : Méthodes générales de dosage 18

Chapitre III : Produit de départ : les oxydes hydratés de zirconium et de hafnium ; structures..... 20

A - Raisons de leur emploi..... 20

B - Préparation..... 21

C - Structures..... 22

Chapitre IV : Etude comparative du comportement des oxydes hydratés de zirconium et de hafnium dans les solutions potassiques..... 28

Chapitre V : Les iodates de zirconium et de hafnium..... 28

A - Action des solutions aqueuses d'acide iodique sur les oxydes hydratés de zirconium et de hafnium..... 28

B - Détermination de la charge des anions complexes adsorbés sur résines anioniques Dowex 1..... 29

C - Les hexaiodatozirconates des métaux monovalents... 31

D - Etude par spectrographie IR des iodates de zirconium et de hafnium..... 32

E - Conclusion..... 34

Chaptire VI : Sulfamates et solutions sulfamiques de zirconium et de hafnium..... 35

Introduction..... 35

A - Obtention et étude des solutions aqueuses d'acide sulfamique et de zirconium ou de hafnium..... 36

1) Dosage

2) "Solubilité" du zirconium et du hafnium..... 37

3) Détermination des espèces ioniques présentes dans les solutions sulfamiques de zirconium.... 37

4) Comparaison de l'adsorption ou zirconium et du hafnium sur résine cationique Dowex 50w x 8; étude comparative des solutions chlorhydriques. 39

5) Détermination de la charge moyenne des cations fixés sur résine Dowex 50w x 8..... 41

B - Obtention et étude des sulfamates de zirconium et de hafnium..... 42

1) Préparation

2) Analyses thermiques..... 43

3) Etude par spectrographie infrarouge..... 45

C - Conclusion..... 47

Chapitre VII : Les phosphates de zirconium et de hafnium..... 49

Introduction

A - Action des solutions aqueuses d'acide phosphorique sur les oxydes hydratés de zirconium et de hafnium 51

1) Dosage

2) Solubilité des phosphates de zirconium..... 52

3) Les phosphates de zirconium : domaine de formation, caractérisation et propriétés..... 53

B - Etude des phosphates et pyrophosphates de zirconium et de hafnium..... 55

1) Analyses thermiques et spectres infrarouges : caractérisation des groupements hydroxyles..... 55

2) Etude par spectrographie IR des groupements $Zr-O_x$, PO_4 et P_2O_7..... 61

C - Conclusion..... 67

Chapitre VIII : Hypophosphites et solutions hypophosphoreuses de zirconium et de hafnium..... 74

Introduction

A - Action des solutions aqueuses d'acide hypophosphoreux sur les oxydes hydratés de zirconium et de hafnium..... 76

1) Dosage

2)"Solubilité" du zirconium et du hafnium..... 77

3) Etude des solutions hypophosphoreux de zirconium et de hafnium par adsorption sur résines échangeuses d'ions..... 77

B - Les hypophosphitozirconates et hafniates des métaux bivalents..... 80

1) Obtention; influence du rayon ionique des cations utilisés..... 80

2) Caractérisation par diffraction des rayons X;. 83

3) Analyses thermogravimétriques..... 84

4) Etude par spectrographie IR..... 86

C - Conclusion..... 91

Chapitre IX : Résumé bibliographique sur l'état ionique du zirconium et du hafnium en solutions aqueuses d'oxyanions minéraux..... 95

Conclusion Générale..... 99

Bibliographie..... 107

Appendices

INTRODUCTION GENERALE

Le zirconium et le hafnium présentent des propriétés chimiques, physiques et mécaniques intéressantes. La séparation de ces deux éléments est une opération primordiale, mais difficile. Aussi, de nombreuses recherches ont été suscitées.

D'après les conceptions de L. PAULING (1) sur l'électroneutralité et la répartition des charges, il ne doit probablement pas exister d'ions Zr^{4+}, ZrO^{2+}, $Zr(OH)^{3+}$... en solutions aqueuses. En effet d'après cet auteur : les composés formés les plus stables sont ceux où chaque atome ne porte qu'une charge effective faible, en générale comprise entre -1 et +1. Les structures comportant deux charges de même signe sur deux atomes adjacents ne contribuent que très peu à la description de l'état réel de la molécule. En milieu aqueux, le zirconium et le hafnium ne peuvent donc exister que sous la forme d'ions complexes ou de composés polymères à liaisons covalentes.

La coordinence de ces deux éléments peut être comprise entre 6 et 8 ou même 12. En effet, le rapport des rayons "univalents" de Zr(1,09), O(1,76), F(1,36), Cl(1,81) est supérieur à 0,414(1), la charge formelle du centre coordinateur est grande, le métal a la configuration d^0, les différences d'énergie entre les orbitales (n-1)d, ns et np sont faibles (1,4). Les coordinences observées sont égales à 6, 7 et 8 (4,7,8,9). Il leur correspond des polyèdres de coordination prévus par la répulsion minimale des orbitales de valence (5) : octaèdre, bipyramide pentagonale, antiprisme et dodécaèdre.

Nous constatons que dans de nombreuses recherches antérieures, on n'a pas tenu compte de ces principes de base. Par exemple, il est courant de classer les composés du zirconium en sels de zirconium et sels de zirconyle. Le fait s'explique : d'une part il existe peu d'articles sur l'aspect structural de la chimie du zirconium (4,7,8,9), d'autre part l'étude de cet élément en solution est très difficile. En effet, les méthodes employées avec profit dans le cas des métaux de transition des cinquième et sixième sous-groupes sont inapplicables car le zirconium a une trop forte tendance à l'hydrolyse et à la polymérisation.

Notre première tâche consistera donc à rechercher dans chaque composé étudié, à l'état solide et en solution, si le zir-

conium ou le hafnium sont sous la forme de cation complexe, d'anion complexe ou de composé polymère à liaisons covalentes. Nous choisirons des coordinats de nature suffisamment différente pour obtenir ces trois types de composés.

D'autre part, le zirconium et le hafnium ont des électronégativités faibles : 1,4 et 1,3 (1) ou 1,22 et 1,23 (2). Pour le degré d'oxydation IV, ils ne comportent pas d'electrons d externes (état d^0). Leurs rayons ioniques sont petits et respectivement de 0,80 et 0,81 Å (1), les rayons atomiques de 1,45 et 1,44 Å (2,3). Nous devons classer ces deux éléments parmi les acides de Lewis dits "durs" (6). Ils formeront préférentiellement des liaisons covalentes avec des bases comportant des atomes peu polarisables et fortement électronégatifs donc essentiellement des réactifs contenant du fluor et de l'oxygène. En milieu aqueux, il y aura toujours des réactions de compétition entre le coordinat introduit et H_2O ou OH^-.

Actuellement, les seuls coordinats étudiés sont : F^-, Cl^-, SO_4^{--}, ClO_4^-, NO_3^- et des réactifs organiques. Aucun travail systématique et comparatif n'a été réalisé sur l'action des coordinats oxygénés. Dans l'état actuel des connaissances il est donc impossible de prévoir a priori ou d'expliquer les possibilités de complexation du zirconium et du hafnium par un réactif oxygéné minéral.

Nous nous proposons de combler cette lacune par l'étude systématique et comparative de la complexation de ces deux éléments par une série de ligands minéraux oxygénés complémentaires de ceux utilisés jusqu'ici, soit : OH^-, IO_3^-, $NH_2SO_3^-$, PO_4^{3-}, $H_2PO_2^-$. La comparaison des possibilités de complexation de ces réactifs et de ceux étudiés antérieurement permettra de mettre en évidence les caractères essentiels favorisant les propriétés complexantes des ions oxygénés vis-à-vis du zirconium et du hafnium.

Pour chaque coordinat, nous commençons par identifier la nature des ions formés en solution. Les méthodes usuelles étant inapplicables, nous utilisons l'adsorption sur résines échangeuses d'ions pour déterminer si le zirconium ou le hafnium solubilisés sont sous la forme de cations ou d'anions complexes. Si l'existence d'anions complexes est ainsi décelée, nous essayons de les isoler en provoquant leur précipitation par addition de cations. Les composés solides obtenus sont étudiés par analyses thermiques, diagrammes RX et spectrographie IR dans le but de les caractériser et de démontrer leur nature de complexe ou de composés covalents polymères.

Enfin, en observant de manière parallèle le zirconium et le hafnium, nous essayons de mettre en évidence des différences

de comportement qui nous permettent de tirer des conclusions sur l'évolution de leur caractère propre et d'apporter une contribution aux recherches faites en vue de leur séparation.

C H A P I T R E I

METHODES UTILISEES

A - Etude des solides :

Nous utilisons essentiellement trois techniques : la spectrographie IR, la diffraction des RX et les analyses thermiques.

La diffraction des RX permet de caractériser les composés obtenus, d'observer l'influence du remplacement de Zr par Hf sur les paramètres de la maille cristalline, de suivre l'évolution des dimensions de l'ion complexe polymère dans une série de sels à cations variables. Les diagrammes de poudre sont obtenus à l'aide d'une chambre de Wolf à quadruple focalisation de

114,6 mm de diamètre, associée à un monochromateur courbe (Cu_K = 1,5418 Å).

Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques permettent surtout d'apprécier les proportions d'eau. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus par dosage. Les températures de départ de cette eau d'hydratation nous donnent une première indication sur son état initial : eau interstitielle, coordinée, groupements hydroxyles. L'étude par spectrographie IR permet ensuite de trancher.

Les analyses thermogravimétriques sont effectuées à l'aide d'une thermobalance Stanton MF H1, sous azote ou sous air, l'élévation linéaire de la température est de 25° ou 50°h.

Les analyses thermiques différentielles sont réalisées avec une tête de mesure Netsch, un couple platine-platine rhodié, des creusets en platine, un enregistreur Sefram type Graphispot. L'augmentation de la température est de 300°h.

La spectrographie IR repose essentiellement sur des notions de force de liaison et de symétrie de site. Elle permet donc de déterminer la nature des liaisons, de déceler et caractériser la présence d'un groupement, de susciter des hypothèses

de structure. Il est ainsi possible de préciser la nature des composés étudiés : covalents, complexes ou sels doubles. Pour cela, il nous faut situer avec certitude dans un spectre les bandes attribuables aux vibrations des liaisons Me-O. Nous avons rassemblé (tableau I) les fréquences ν Me-O observées pour quelques composés du zirconium et du hafnium. Il existe deux types de vibrations ν Me-O actives en IR (ν_1 et ν_2). Suivant les auteurs, toutes deux sont des vibrations de valence asymétriques ou l'une d'elles (ν_2) est une vibration de déformation.

D'autre part, la force des liaisons covalentes Me-O, la coordinence du métal et la fréquence des vibrations ν Me-O sont liées. Nous avons donc pensé qu'il serait possible de déterminer la coordinence du zirconium et du hafnium à partir de ces fréquences. Pour vérifier cette hypothèse, nous classons (tableau I) les fréquences ν Me-O observées en fonction de la coordinence. Nous constatons ainsi que la coordinence n'est pas le seul facteur influençant ces fréquences ; il y a aussi la nature du coordinat. Une évaluation de la coordinence à partir des fréquences ν Me-O ne pourra être envisagée que dans une série de composés à coordinat commun.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur des

TABLEAU I : Fréquences des vibrations des groupements Me O_x en fonction de la coordinence

Composés	coordinence	$\nu_1 MeO_x$	$\nu_2 MeO_x$	références
$Zr(acac)_2X_2$	6	460 - 450	304 - 248	11
$Zr(OSiRR'R'')_4$	4 ou 6	515 à 521	-	13
$Zr(O\,CRRR'')_4$	4 ou 6	521 à 559	-	13
$Zr\,O\,Cl_2$	6	538	354	12
$Zr(acac)_3X$	7	450 - 435	314 - 260	11
$Zr(acac)_4$	8	421	301 - 251	11
nitrates de Zr	8	419 à 423	303	14
oxalates de Zr	8	422 à 423	-	15
$Zr(NO_3)_4$	8	-	310	16
iodates de Zr	8	400 à 450	-	17
$Hf(OCR'R''R''')_4$	4 ou 6	526 à 567		13
$Hf(acac)_2X_2$	6	447 - 463	228 - 250	11
$Hf(acac)_3X$	7	454 - 433	262 - 243	11
$Hf(acac)_4$	8	422	267 - 233	11
iodates de Hf	8	420 à 450	-	17

acac = acétylacétone

X = halogène

spectrophotomètres Beckman IR 11 - IR 12 et Perkin Elmer 337. Les techniques du pastillage dans le bromure de potassium et de l'émulsion dans le nujol ont été utilisées.

B - Etude des solutions

1) Choix d'une méthode.

La forte tendance à l'hydrolyse des ions contenant du zirconium et du hafnium rend très difficile leur étude en solution. Cette hydrolyse est accompagnée d'une polymérisation. Aussi, toute étude doit être réalisée sur des solutions de pH inférieur à 1 et de concentration faible en métal. Ces conditions restrictives éliminent beaucoup de méthodes utilisées avec profit dans le cas des éléments des sous-groupes V et VI (39).

Notre but est de caractériser les espèces ioniques formées pour différentesconcentrations en coordinat et de déterminer le moment à partir duquel il y a prédominance des formes anioniques complexes. De plus, nos méthodes de dosage exigent que les études se fassent avec des concentrations en Zr ou Hf supérieures à 0,01 M.

Nous donnons (tableau II) les différentes méthodes utilisées dans la chimie en solution du zirconium et du hafnium, les résultats obtenus à partir de chacune d'elles et les conditions restrictives de leur utilisation.

Nous constatons ainsi que les méthodes les plus appropriées au but recherché sont l'électromigration, les résines échangeuses d'ions et l'extraction liquide-liquide. La technique des résines nous a semblé la plus rentable et d'un emploi pratique.

En plus du choix d'une méthode, cette recherche bibliographique permet de dégager quelques propriétés générales de la chimie du zirconium et du hafnium en solution. La condensation moyenne des ions contenant ces éléments est croissante en fonction du pH. Elle n'est constante (3 à 4) que dans un domaine de concentration en acide très limité (0,5 à 2N en HCl). L'augmentation du rapport moyen $\frac{X}{Zr}$ des ions complexes en fonction de la concentration en acide (HX) est progressive. Ce rapport n'est jamais constant quel que soit le domaine de concentration considéré. En milieu acide et pour une concentration donnée, le zirconium est toujours contenu dans plusieurs ions complexes en équilibre.

TABLEAU II : Méthodes utilisées pour l'étude du zirconium et du hafnium en solution.

METHODE	CONDITIONS RESTRICTIVES D'UTILISATION	RESULTATS OBTENUS	REFERENCES
Electromigration		% des formes anioniques, cationiques et neutres	18,19,20
Electrophorèse		qualitatifs	
Résines échangeuses d'ions	stabilité de la résine $o < pH < 14$ pour résines Dowex	% des formes anioniques et cationiques adsorbées -indication relative sur le volume des ions	19,20,21 22,23,31
Extractions liquide-liquide		-charge moyenne des ions adsorbés -rapport moyen $\frac{\text{coordinat}}{Zr}$ dans les ions adsorbés -constantes de stabilité et distribution des ions complexes	10,63 20,23,26 24,25 27,32,63
Courbe de solubilité	solide en équilibre de rapport $\frac{\text{coordinat}}{Zr}$ connu	rapport moyen $\frac{\text{coordinat}}{Zr}$ des ions	28(Mo) 29(Th)
Potentiométrie	Zr le plus souvent insoluble en milieu faiblement acide, $pH < 1$.	Condensation moyenne des ions	26,27,30
Diffusion de la lumière		Condensation et charge moyenne des ions	33,34
Diffusion RX		Structure approchée de l'ion	35
Coefficient de self-diffusion		Volume moyen des ions	20,36
Ultracentrifugation	excès d'acide compris entre 0,1 et 5N	Polymérisation moyenne des ions	37
Dialyse	Stabilité de la membrane	Polymérisation moyenne des ions	38

2) Utilisation des résines échangeuses d'ions

Deux phénomènes se produisent quand on met une résine au contact d'une solution d'un électrolyte : un échange d'ions qui résulte d'une réaction chimique d'équilibre régie par une loi d'action de masse et la pénétration des solutés dans la résine appelée équilibre de Donnan.

Par cette méthode nous obtenons essentiellement deux résultats :

a) détermination des espèces ioniques

La caractérisation des espèces ioniques présentes et leur proportion sont obtenues au cours de l'étude de la variation de l'adsorption en fonction de la concentration en coordinat. Cette adsorption du zirconium et du hafnium sur résines cationiques ou anioniques est mesurée après que l'équilibre d'échange soit réalisé.

Nous utilisons les résines Dowex 50W et Dowex 1. Nous avons employé plusieurs degrés de réticulation (porosité moléculaire) dans le but d'observer l'influence du volume des ions sur l'adsorption et de nous placer par la suite dans les conditions optimum.

Les mesures sont réalisées en agitant 5ml de solutions à 0,1 ou 0,05 M $\pm$ 0,002 de zirconium ou de hafnium avec un poids constant de résine en excès préalablement saturée en coordinat. Nous avons vérifié que l'équilibre d'échange était atteint après 8 à 12 heures d'agitation. Après ce délai, la faible variation du coefficient de partage est due à la diminution lente du degré de condensation des ions contenant Zr ou Hf. Les concentrations en Zr ou en Hf sont déterminées avant et après contact avec la résine. Les résultats sont donnés en pourcentage de métal fixé ($\% = \frac{\text{quantité } M^{IV} \text{ sur la résine}}{\text{quantité } M^{IV} \text{ initiale}}$).

Aucune correction n'est faite pour éliminer le phénomène de pénétration.

b) Détermination de la charge moyenne des ions fixés.

L'incidence du phénomène de pénétration sur la quantité d'élément fixé sur la résine peut être considérée comme négligeable. En effet, il est admis (40) qu'on peut ne pas tenir compte de cette pénétration dans le cas où les groupements fonctionnels de la résine ne sont pas complexants et où la solution extérieure est assez diluée ($<$ 0,5M).

L'échange d'ions est alors régi par l'équation :

$n\ H_r^+ + M_s^{n+} \rightleftharpoons n\ H_s^+ + M_r^{n+}$ (résine cationique forme H^+)

$n\ X_r^- + M_s^{n-} \rightleftharpoons n\ X_s^- + M_r^{n-}$ (résine anionique forme X^-).

Les indices r et s indiquent que l'ion est fixé sur la résine ou qu'il est en solution.

Traitons tout d'abord l'échange H^+/M^{n+}. Si on utilise les concentrations des deux ions dans les deux phases, on définit alors une constante apparente d'échange :

$$K = \frac{(M^{n+})_r\ (H^+)_s^n}{(M^{n+})_s (H^+)_r^n} \qquad (40)$$

le coefficient de partage $P = \frac{(M^{n+})_r}{(M^{n+})_s}$ sera donc aussi égal à $P = K.\frac{(H^+)_r^n}{(H^+)_s^n}$, relation qui peut s'écrire :

(1) $$\log P = Cte + n \log (H^+)_r - n \log (H^+)_s$$

L'utilisation de cette équation permet de calculer n. Plusieurs méthodes sont employées, elles sont basées sur les considérations suivantes : si le métal est à l'état de trace, $(H^+)_r$ peut être considérée comme constante ; on fait varier $(H^+)_s$ pour connaître n. Ces méthodes ne sont pas applicables

dans notre cas puisque, si (H_s^+) change, il y a transformation des ions contenant le zirconium ou le hafnium.

Mais, tout en conservant (H_s^+) constante, nous avons pensé pouvoir calculer n à partir de la variation de P en fonction de $(H^+)_r$.

$(H^+)_r$ est liée à la quantité de résine exprimée en équivalent g/litre (A) :

$$(H^+)_r = A - n\ (M^{n+})_r$$

l'équation (1) devient :

$$\log P = Cste + n \log \left[A - n\ (M^{n+})_r \right] \qquad (2)$$

Le zirconium ou le hafnium solubilisés dans des solutions aqueuses d'un acide complexant (HX) formeront des ions complexes le plus souvent polycondensés, donc de la forme :

$$M^{n+} = \left[Zr_y\ (X)_x \right]^{n+}$$

Dans ce cas, l'équation (2) se transforme en :

$$\log P = Cste + n \log \left[A - \frac{n}{y}\ (Zr)_r \right] \qquad (3)$$

La condensation (y) est liée à $(Zr)_s$.

Dans ces conditions, la pente de la droite

$\log P = Cte + n \log A$ fournit une première valeur approchée n_1 de la charge moyenne des ions adsorbés. En général, la condensation des ions contenant Zr et Hf est supérieur à 1 (références tableau II). $\frac{n}{y}$ doit donc être inférieure à n_1. La valeur réelle de la charge moyenne est alors comprise entre n_1 et la pente de la droite $\log P = Cte + n \log \left[A - n_1 (Zr)_r\right]$. L'expérience montrera que ces deux valeurs sont très proches.

Ce calcul peut être transposé au cas d'un échange d'anions complexes sur résines anioniques, l'équation 3 reste applicable.

C H A P I T R E II

METHODES GENERALES DE DOSAGE

a) Dosage du zirconium ou du hafnium.

Quels que soient les solutions ou les solides initiaux, nous préparons une solution chlorhydrique (1N) de zirconium ou de hafnium. Nous exposons dans les chapitres concernant chaque coordinat, les méthodes employées pour séparer le métal du ligand et préparer ces solutions. Nous dosons ensuite Zr ou Hf par gravimétrie sous forme de mandélate $M^{IV}(C_6H_5CHOH\ COO)_4$ (41).

b) Dosage du mélange zirconium-hafnium.

Le dosage est basé sur l'inégalité des rapports

des poids moléculaires : $\frac{ZrO_2}{Zr(C_6H_5CHOHCOO)_4} = 0,1772$ et $\frac{HfO_2}{Hr(C_6H_5CHOHCOO)_4} = 0,269$.

Soit A (en grammes) le poids de mandélates obtenu à partir d'un volume connu de solution à doser. Ces mandélates calcinés à 900°C donnent les oxydes correspondants ZrO_2 et HfO_2 (B en grammes).

Les résultats des dosages exprimés en atomes-grammes sont alors égaux à :

$$Hf = \frac{695,54\ B - 123,22\ A}{5.10^4}$$

$$Zr = \frac{210,5\ A - 782,5\ B}{5.10^4}$$

$$\%Hf = \frac{797\ B - 141\ A}{A - B}$$

$$\%Zr = \frac{241\ A - 897\ B}{A - B}$$

C H A P I T R E III

PRODUITS DE DEPART : LES OXYDES HYDRATES DE ZIRCONIUM ET DE HAFNIUM : STRUCTURES

A - Raisons de leur emploi.

Nous avons vu qu'en milieu aqueux, il y a réaction de compétition entre un coordinat donné et H_2O.

L'étude comparative de la complexation du zirconium par une série d'oxyanions se fera avec H_2O comme réactif de comparaison. Il est inutile d'introduire un autre coordinat de référence, ce qui augmente de plus les difficultés de cette étude.

Nous prenons donc comme produit de départ non pas un sel de zirconium et de hafnium, mais les oxydes hydratés.

B - Préparation

Les oxydes hydratés de zirconium et de hafnium qui nous sont fournis (X) contiennent les impuretés principales suivantes (exprimées en ppm par rapport à Zr ou Hf) :

	ZrO_2, xH_2O	HfO_2, xH_2O
Zr	-	3%
Hf	100	-
Ti	50	3000
P	150	500
Fe	50	350
Na	50	100
Zn	100	-
Si	50	100

Ces oxydes hydratés ne peuvent pas être utilisés directement car ils contiennent en plus des impuretées citées, du nitrate d'ammonium (Zr) ou du sulfate (Hf). On prépare donc de l'oxychlorure solide, puis une solution aqueuse de ce sel. Le zirconium et le hafnium sont alors précipités par addition d'ammoniaque. Les oxydes hydratés obtenus sont lavés avec de l'eau distillée jusqu'à ce que ces eaux de lavage ne contiennent plus d'ions chlore ou ammonium. Ces produits retiennent entre 80 et 90% d'eau.

(X) NOBEL-BOZEL

C - Structures des oxydes hydratés de zirconium et de hafnium.

Les oxydes hydratés, rapidement précipités, sont amorphes au rayons X. Chauffés sous reflux dans l'eau à 90-100°, ils cristallisent lentement. De même, un oxyde hydraté partiellement cristallisé se forme lors de l'hydrolyse lente et à chaud d'une solution d'oxychlorure de Zr(42).

D'après A. CLEARFIELD (42), cet oxyde hydraté cristallisé présente les raies caractéristiques (diagramme RX) des oxydes anhydres ZrO_2 cubique et monoclinique. La forme cubique disparait si on prolonge le chauffage sous reflux. En fait, nous observons que, si l'existence d'une forme monoclinique est sûre, on ne peut pas affirmer que la forme intermédiaire est cubique ou quadratique (tableau III).

Les divers auteurs (42,43) étudiant la structure des oxydes hydratés amorphes ou partiellement cristallisés font tous l'hypothèse d'une similitude de morphologie avec les oxydes anhydres cristallisés.

J. LIVAGE et C. MAZIERES (43) étudient l'oxyde hydraté amorphe de Zr par diffusion centrale des rayons X et diffraction des neutrons. Ils montrent qu'il existe des distances privilégiées

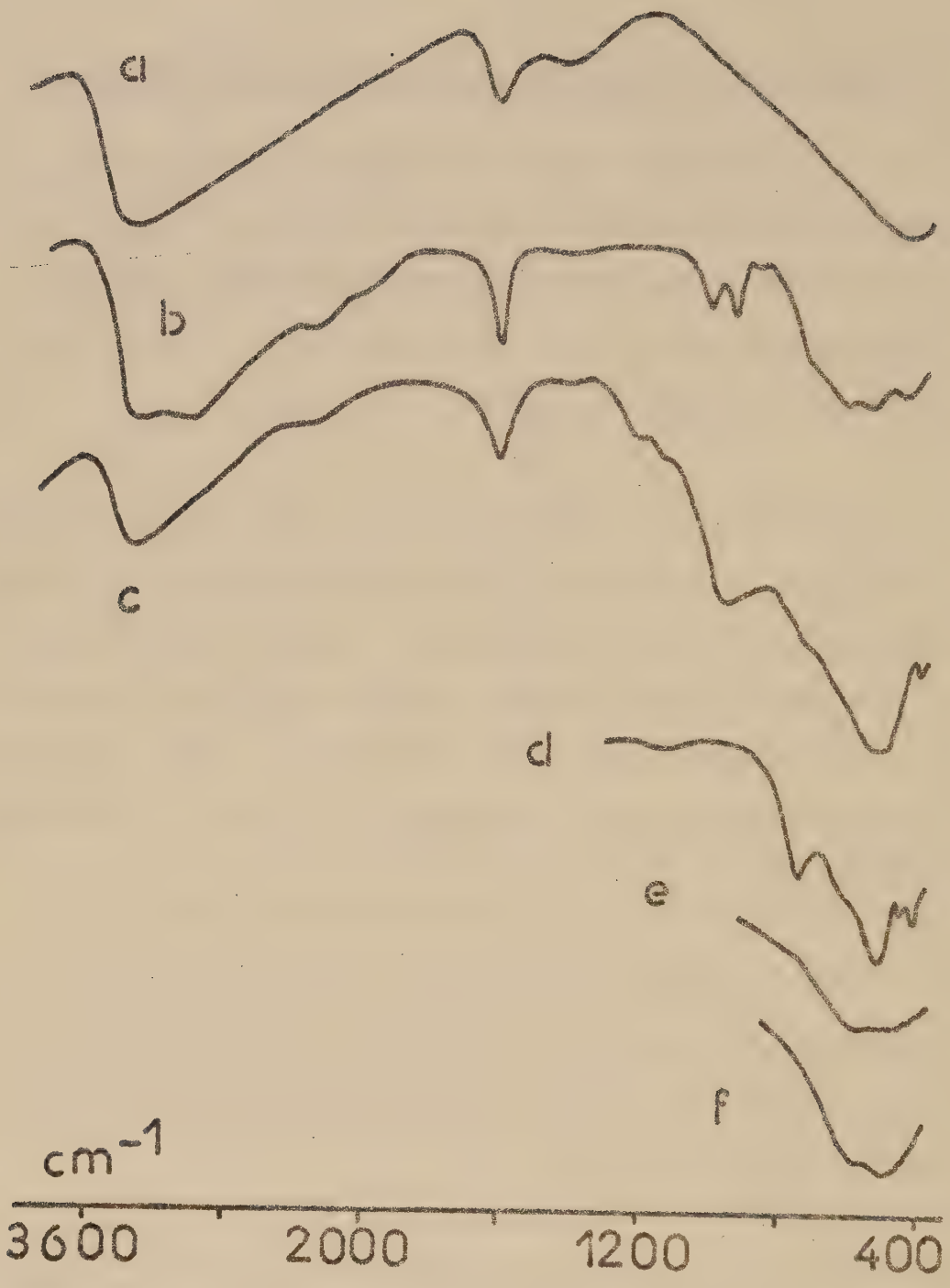


Figure 1 : Spectres IR des oxydes hydratés de Zr amorphe (a) et cristallisé (c) ; de l'oxychlorure de Zr (b) ; des oxydes ZrO_2 monoclinique (d), cubique (e) et tétragonal (f).

Zr - O : 2,2 - 3,5 - 3,7 - 4,7 - 6 Å. Ils admettent que ces distances sont uniquement celles que l'on observe dans la zircone tétragonale. Ils proposent donc une maille zirconium-oxygène similaire pour l'oxyde hydraté amorphe.

A. CLEARFIELD (42) sont partisans d'une morphologie de l'oxyde hydraté cristallisé comparable à celle de l'oxyde ZrO_2 cubique. Comme de plus, ces oxydes hydratés proviennent de l'hydrolyse des ions $\left[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}\right]^{8+}$, il conserve les unités $Zr_4(OH)_8$. Celles-ci sont liées de manière désordonnée ou non par ponts -O- ou -OH-. L.M. ZAITSEV (46) fait la même hypothèse.

La spectrographie IR n'a pas été employée par ces auteurs. Elle permet pourtant d'étudier comparativement avec une même technique les oxydes hydratés amorphes ou cristallisés, les oxydes anhydres et les ions $\left[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}\right]^{8+}$. Nous donnons (fig.1) les spectres IR de ces composés (les spectres d, e et f se rapportent aux références 44 et 45).

Nous remarquons que le spectre de l'oxyde hydraté partiellement cristallisé type monoclinique (c) et celui de l'oxychlorure de Zr (b) ont des bandes communes, celles attribuables à νOH, δ_{H_2O} et δ M-OH (3380 - 2300 - 1620 - 1380 - 960 cm^{-1}). Le reste du spectre peut être attribué aux vibrations d'une maille zirconium

oxygène du type "oxyde anhydre ZrO_2 monoclinique" (1140-720-510-410 cm^{-1}) (d). Ces faits permettent d'affirmer que l'oxyde hydraté partiellement cristallisé du type monoclinique est constitué par des groupements $Zr_x(OH)_y(H_2O)_z$ assemblés par des ponts Zr-O-Zr ou Zr-OH-Zr, suivant une maille du type ZrO_2 monoclinique. La spectrographie IR ne permet pas de déterminer x, y et z. En particulier nous ne pouvons pas dire que x = 4 comme dans l'oxychlorure.

Quant à l'oxyde hydraté amorphe, il est probable qu'il contient les mêmes groupements $Zr_x(OH)_y(H_2O)_z$ puisqu'intermédiaire entre le cation $\left[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}\right]^{8+}$ et l'oxyde hydraté cristallisé. On ne peut ici préjuger du type de la maille zirconium-oxygène.

TABLEAU III : distances interréticulaires de l'oxyde hydraté cristallisé et des oxydes anhydres.

Hydraté	monoclinique	tétragonal (48)	cubique (47)
5,02 f	5,1 .f		
4,88 f	-		
3,70 m	3,70 m		
3,63 f	3,64 f		
3,17 F	3,17 TF		
2,95 m	-	2,943 F	2,92 F
2,83 F	2,84 F		
2,63 mF	2,64 m		
..	2,60 m	2,578 f	
2,53 m	2,54 mF	2,537 f	2,53 mF
2,34 f	2,33 f		
2,22 f	2,22 f		
2,18 f	2,19 f		
1,85 m	1,85 m		
1,81 mF	-	1,800 TF	1,80 F

C H A P I T R E IV

ETUDE COMPARATIVE DU COMPORTEMENT DES OXYDES HYDRATES DE ZIRCONIUM ET DE HAFNIUM DANS LES SOLUTIONS POTASSIQUES

Cette étude a fait l'objet d'une publication :

Bull. Soc. Chim. 1967,1,1.

Ce texte est placé en appendice 1. Nous ne retiendrons ici que les résultats essentiels.

Les solubilités des oxydes hydratés de Zr et de Hf deviennent non négligeables à partir de concentrations en potasse égales à 8,7 et 6N. Nous observons une différence fondamentale entre les variations de leur solubilité lorsque la concentration en base croît. Cette propriété permet une séparation effective de ces deux éléments mais aussi, la préparation d'un hafniate hydraté cristallisé K_2HfO_3, $3H_2O$. L'étude par spectrogra-

phie IR montre que ce composé ne peut avoir la conformation $K_2Hf(OH)_6$, structure que possèdent pourtant $K_2Sn(OH)_6$ et $K_2Pb(OH)_6$ (49,50). Ce métahafniate hydraté doit être de la forme $K_2HfO_x(OH)_y(H_2O)_x$. C'est le seul sel hydraté cristallisé donné par les oxydes des éléments du sous-groupe IV en solutions basiques. Le caractère acide de ces oxydes ne diminue donc pas régulièrement du titane au hafnium, contrairement à ce qui est observé pour le sous-groupe V. Les faibles différences entre les valeurs des électronégativités et des rayons atomiques du zirconium et du hafnium ne permettent pas d'apporter une explication à ce fait. Ces données ne sont d'ailleurs pas concordantes suivant les auteurs (1,2,3).

C H A P I T R E V

LES IODATES DE ZIRCONIUM ET DE HAFNIUM

Ce chapitre a fait l'objet de trois publications (appendices 2,3,4) :

Bull. Soc. Chim. 1968, 521(paragraphe A)

Bull. Soc. Chim. 1968, 9, 3640 (paragraphe C)

Bull. Soc. Chim. 1968, 10, 4005 (paragraphe D)

Nous ne citons ici que les résultats principaux et les compléments suivants :

A - Action des solutions aqueuses d'acide iodique sur les oxydes hydratés de zirconium et de hafnium.

Nous observons une solubilisation des oxydes hydratés dans les solutions aqueuses froides d'acide iodique de concentrations supérieures à 0,38 N. L'adsorption sur résines échangeuses

d'ions nous montre que cette solubilisation est due à la formation d'anions complexes de volume croissant. Les propriétés exposées ci-dessous impliquent la présence d'au moins deux anions complexes en équilibre pour une concentration donnée en acide iodique.

Une élévation de la température de ces solutions provoque la précipitation lente et irréversible d'un composé cristallisé H $Zr(IO_3)_5(H_2O)_3$ ou H $Hf(IO_3)_5(H_2O)_3$. Suivant la concentration en acide et la température, ces composés sont stables ou se transforment en $Zr(IO_3)_4(H_2O)_3$, $Zr(IO_3)_4$ ou $Hf(IO_3)_4$. Nous donnons les domaines de formation de ces cinq iodates (fig. 3 et 4 appendice 2). Ces composés sont nouveaux, cristallisés et insolubles. Nous les caractérisons par leur diagramme RX. Les analyses thermiques des composés hydratés montrent que l'eau est fortement liée. Son départ s'accompagne d'une complète destruction de la molécule et d'une réorganisation en $Zr(IO_3)_4$ ou $Hf(IO_3)_4$ cristallisés. La spectrographie IR confirmera ce fait : les iodates hydratés de Zr et Hf contiennent uniquement de l'eau coordinée ou des groupements hydroxyles M-OH (paragraphe C).

B - Détermination de la charge moyenne des anions complexes adsorbés sur résine anionique Dowex 1.

Nous avons vu que le zirconium et le hafnium sont solu-

bilisés sous la forme d'anions complexes dans les solutions aqueuses d'acide iodique. Il est intéressant de connaître la charge moyenne de ces anions de manière à mieux comprendre les propriétés de ces solutions : stabilité en fonction de la concentration en I_2O_5, mécanisme de formation des composés $HZr(IO_3)_5(H_2O)_3$ et $H\ Hf(IO_3)_5(H_2O)_3$.

Nous employons la méthode décrite chapitre I. La solution initiale a une concentration en HIO_3 de 20% et en Hf de 0,045 M. Nous utilisons la résine anionique Dowex 1 x 2. La concentration en HIO_3 de la solution initiale et la porosité moléculaire de la résine sont telles que le phénomène d'adsorption n'est pas perturbé par un empêchement stérique.

Le résultat de ces mesures est donné dans le tableau IV. L'erreur absolue sur $(Hf)_r$ est de $0,02.10^{-2}$ atome-gramme par litre. Soit P le coefficient de partage et A la quantité de résine. Nous observons que les valeurs de log P en fonction de log A sont représentées par une droite (fig. 2) dont la pente est de 1,5. Nous remarquons que les différences entre les valeurs de log A et $\log \left[A - 1,5\ (Hf)_r\right]$ sont petites et qu'on ne peut les distinguer graphiquement. Nous en concluons que la charge moyenne des anions complexes fixés sur la résine est voisine de - 1,5.

Ce résultat sera utilisé dès que nous pourrons faire

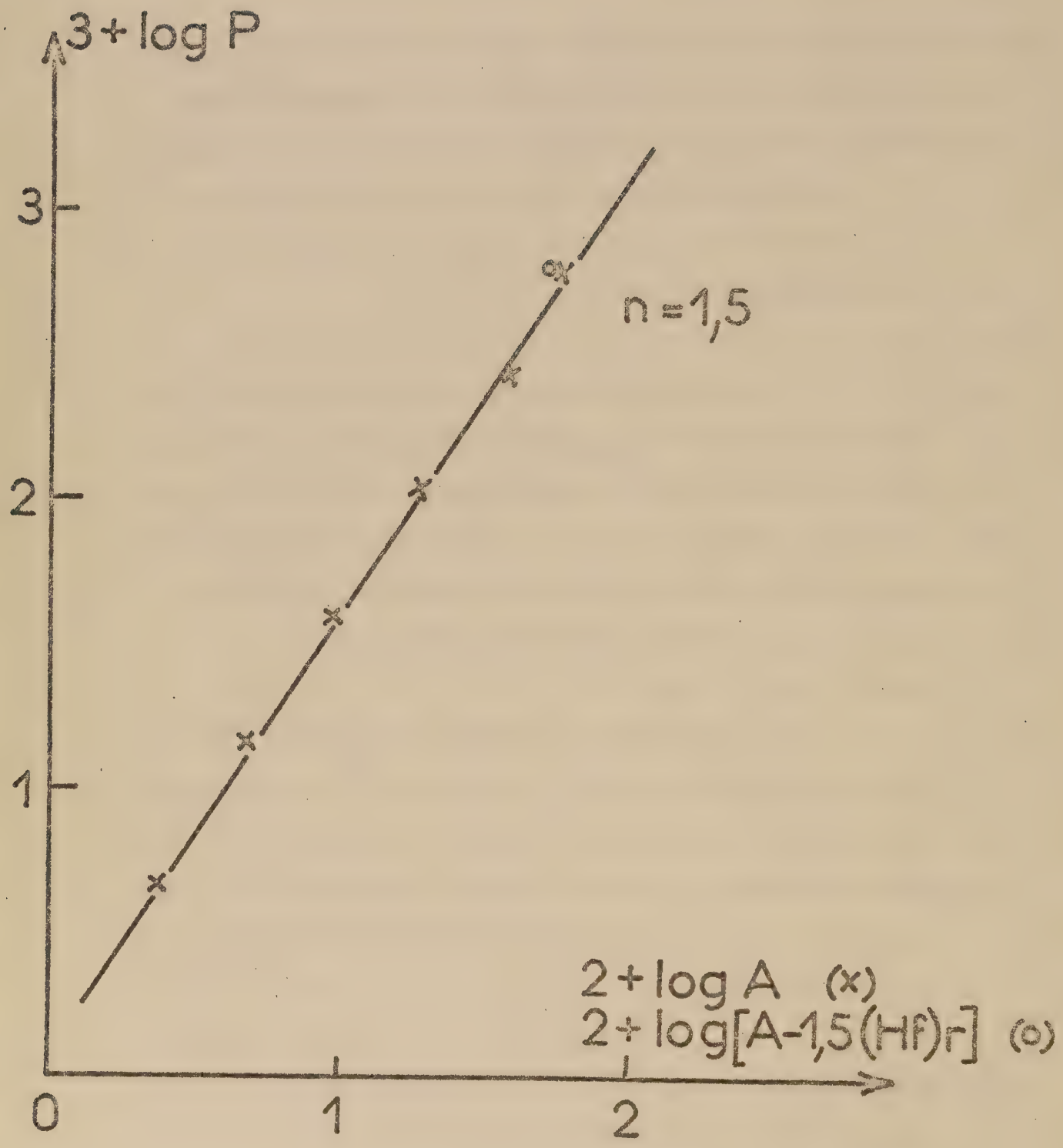


Figure.2 : Variation de Log P

des hypothèses de structure sur H $Zr(IO_3)_5(H_2O)_3$, c'est à dire après l'étude par spectrographie IR.

Tableau IV

$A.10^2$	$P.10^3$	$(Hf)_r.10^2$	$[A-1,5(Hf)_r]10^2$	2+log A	3+log P	$2+\log[A-1,5(Hf)_r]$
2,4	4,7	0,02		0,38	0,67	0,38
4,8	14	0,06	4,7	0,68	1,16	0,68
9,55	39	0,17	9,3	0,98	1,59	0,97
19,1	110	0,45	18,4	1,28	2,04	1,26
38,2	262	0,94	36,8	1,58	2,42	1,57
57,3	606	1,7	54,75	1,76	2,78	1,74
76,4				1,88		

C - Les hexaiodatozirconates des métaux monovalents.

Nous tentons de confirmer et de préciser l'état anionique du zirconium dans les solutions complexantes d'acide iodique en isolant des complexes solides. Seule l'addition de cations à rayons ioniques hydratés petits provoque la précipitation d'hexaiodatozirconates $M^I_2\left[Zr(IO_3)_6\right]$ ($M^I = K^+$, NH_4^+, Rb^+, Cs^+). Ces composés sont nouveaux, cristallisés, isomorphes entre eux mais aussi de $M^I_2\left[Pb(IO_3)_6\right]$ et $K_2\left[Mn(IO_3)_6\right]$. Les paramètres de leur maille croissent quand on passe du potassium au césium.

Nous constatons que la concentration en acide iodique et par conséquent les déplacements des équilibres entre anions complexes n'ont d'influence que sur la cinétique de formation de $M_2^I\left[Zr(IO_3)_6\right]$. Aucun composé de rapport $\frac{IO_3}{Zr}$ différent de six n'a pu être préparé.

La spectrographie IR montrera que $M_2^I\left[Zr(IO_3)_6\right]$ est un sel complexe. Il nous est donc permis d'envisager la présence d'anions complexes en solution de rapport $\frac{IO_3}{Zr}$ égal à six et portant une charge totale par atome de zirconium supérieure ou égale à -2.

D - Etude par spectrographie IR des iodates de zirconium et de hafnium.

Cette étude permet de classer les iodates de zirconium et de hafnium en trois types.

$Zr(IO_3)_4$ et $Hf(IO_3)_4$ sont des composés polymères à liaisons covalentes. Tous les groupements iodates servent de pont entre deux atomes de zirconium (Hf). Ces éléments ont une coordinence de huit. Une bande d'absorption ν Zr(Hf) - O est observée à 450 cm^{-1}. A partir de cette valeur, on calcule l'ordre de la liaison Zr - O d'après la méthode de H. SIEBERT (51). Il est compris entre 0,4 et 0,6.

Les composés $M^{I}_{2}\left[Zr(IO_3)_6\right]$ et $M^{I}_{2}\left[Hf(IO_3)_6\right]$ sont aussi des composés polymères covalents, Zr et Hf ayant une coordinence de huit. Mais la présence d'une partie ionique (M^{+}) permet de préciser que ce sont des sels complexes à maille $\left[Zr(IO_3)_6\right]^{2n-}_{n}$ polymérisée.

Dans $Zr(IO_3)_4\ (H_2O)_3$, l'eau est coordinée au zirconium, les groupements iodates ont pratiquement une symétrie C_{3v}. On ne peut pourtant pas affirmer que ce composé contient des ions IO_3^- à cause de l'ambiguité existante sur l'attribution de la bande à 440 cm^{-1}. Celle-ci peut être due aux vibrations de valence des liaisons Zr - OH_2 ou Zr -OIO_2.

H $Zr(IO_3)_5(H_2O)_3$ et H $Hf(IO_3)_5(H_2O)_3$ ne possèdent pas de groupements H_2O mais uniquement des groupes hydroxyles -OH. Or H $Zr(IO_3)_5(H_2O)_3$ est obtenu en milieu plus concentré en I_2O_5 que $Zr(IO_3)_4$. Il n'y a donc pas de liaison Zr - OH mais des liaisons I - OH. Ce composé doit être considéré comme un sel "suracide" $\left[Zr(IO_3)_4,\ HIO_3,\ xH_2O\right]$. D'ailleurs son spectre IR est similaire de ceux de HIO_3 et KIO_3,HIO_3. Il a été montré que les iodates "suracides" sont dérivés des acides condensés pyroiodique $H_4I_2O_7$ et mésoiodique $H_2I_4O_{11}$ (52). Stoechiométriquement, la seule possibilité est de considérer ce composé comme un sel acide de $H_4I_2O_7$, soit :

$$H_2Zr_2(H_2I_2O_7)_5 \quad \text{ou} \quad Zr_2(H_3I_2O_7)_2(H_2I_2O_7)_3$$

E - Conclusion

Le résultat primordial est que le zirconium et le hafnium sont sous la forme d'anions complexes dans les solutions aqueuses d'acide iodique. Si celles-ci ont une concentration en HIO_3 de 20% la charge moyenne de ces anions est voisine de -1,5. Par addition de cations alcalins à ces solutions, on précipite un anion complexe de charge certainement supérieure en valeur absolue à 1,5. On obtient en effet uniquement des sels complexes du type $M_2^I Zr(IO_3)_6$.

D'autre part, lorsqu'on élève la température de ces solutions, nous avons successivement les transformations suivantes :

anions complexes solubles $\longrightarrow$ $H_2Zr_2(H_2I_2O_7)_5$ insoluble $\rightleftharpoons$ $Zr(IO_3)_4$ insoluble.

La même suite de transformations est observée si la concentration en acide iodique diminue.

Nous montrons par spectrographie IR que tous les iodates cristallisés de zirconium et de hafnium sont des composés covalents polymères. Un seul cas ambigu : $Zr(IO_3)_4(H_2O)_3$. D'autre part, nous devons condidérer les iodates de rapport $\frac{I}{Zr}$ égal à cinq comme des sels acides de $H_4I_2O_7$, soit : $H_2Zr_2(H_2I_2O_7)_5$.

C H A P I T R E V I

SULFAMATES ET "SOLUTIONS" SULFAMIQUES DE ZIRCONIUM ET DE HAFNIUM

Introduction

L'acide sulfamique (HSO_3NH_2) est un monoacide fort, très dissocié en solution aqueuse (PK = 0,99). Il est comparable aux acides H_2SO_4, HCl et HNO_3. Il est peu soluble (normalité maximum : 2,07 soit 17,3 % en $SO_3NH_2^-$) et hydrolysable (liaison S-N) aux températures supérieures à 40°C (53).

Cette étude des "solutions" sulfamiques de zirconium et des sulfamates permettra de comparer l'action de l'acide sulfurique et de l'acide sulfamique, qui en dérive par la substitution d'un groupement OH par NH_2.

De plus, il existe deux centres nucléophiles : O et N. Il nous sera peut être possible de mettre en évidence des liaisons Zr - N rarement observées dans des composés minéraux.

A notre connaissance, aucune étude n'a été faite sur les propriétés du zirconium et du hafnium dans ce milieu. Deux possibilités existent : cet acide peut agir soit uniquement comme un acide fort et on obtiendra des composés contenant des cations du type $\left| Zr_x(OH)_y(H_2O)_z \right|^{n+}$, soit comme un acide complexant avec formation de liaisons covalentes $Zr\text{-}OSO_2NH_2$ ou $Zr\text{-}NHSO_3H$.

A - Obtention et étude des solutions aqueuses d'acide sulfamique et de zirconium ou de hafnium.

1) Dosages

Les groupements sulfamates sont dosés par acidimétrie ou par la méthode de KJELDHAL après hydrolyse en sulfate d'ammonium des solutions ou des solides.

Les sulfamates de zirconium ou de hafnium sont "solubles" en présence d'acide chlorhydrique. La présence de l'a-

cide HSO_3NH_2 ne gêne pas le dosage de ces éléments par gravimétrie sous forme de mandélates (Chapitre II).

2) "Solubilité" du zirconium et du hafnium.

Nous avons observé que les oxydes hydratés de zirconium et de hafnium sont très "solubles" dans les solutions aqueuses de HSO_3NH_2. Cette "solubilité" peut atteindre des valeurs supérieures à 25% de ZrO_2 pour une solution à 17% en HSO_3NH_2. Dans ces conditions, les solutions ont un aspect sirupeux. L'addition de cations alcalins ou alcalinoterreux ne provoque pas de précipitation.

Par la suite et de façon plus pratique, nous préparons les "solutions" de Zr et de Hf par double décomposition entre $M^{IV}(SO_4)_2(H_2O)_4$ et $Ba(SO_3NH_2)_2$.

3) Détermination des espèces ioniques présentes dans les "solutions" sulfamiques de zirconium.

Dans le but de déterminer la nature des ions formés par le zirconium et le hafnium en solution, nous avons étudié l'adsorption de ces ions sur résines échangeuses de cations et d'anions. La concentration en Zr pour cette série de mesures

est constante (0,1M), celle de l'acide sulfamique est variable. Nous opérons suivant les indications données chapitre I B2. Nous utilisons les résines cationiques Dowex 50 W x 8 et x 2 et anionique Dowex 1 x 4. Elle est préalablement saturée en ions $SO_3NH_2^-$. 5 ml de solution à étudier sont agités avec 2g de résine pendant 12 heures. Les pourcentages de métal fixé sur la résine en fonction de la concentration en $NH_2SO_3^-$ sont donnés figure 3.

Nous observons surtout une adsorption importante sur résines cationiques. Elle est pratiquement complète sur résine Dowex 50w x 2 et pour des concentrations en $SO_3NH_2^-$ comprises entre 11 et 15% (courbe b). Ces résultats nous montrent que le zirconium est essentiellement "solubilisé" sous formes cationiques.

D'autre part, l'adsorption est d'autant plus importante que la résine a un degré de réticulation plus faible (fig. 3 a et b). Ceci est surtout sensible pour des concentrations en $SO_3NH_2^-$ inférieures à 11%. Dans ce domaine, les empêchements stériques et les phénomènes de diffusion deviennent donc importants. La diminution de l'adsorption sur résines cationiques lorsque la concentration en $SO_3NH_2^-$ diminue est due à une condensation des cations contenant le zirconium (fig. 3 a,b).

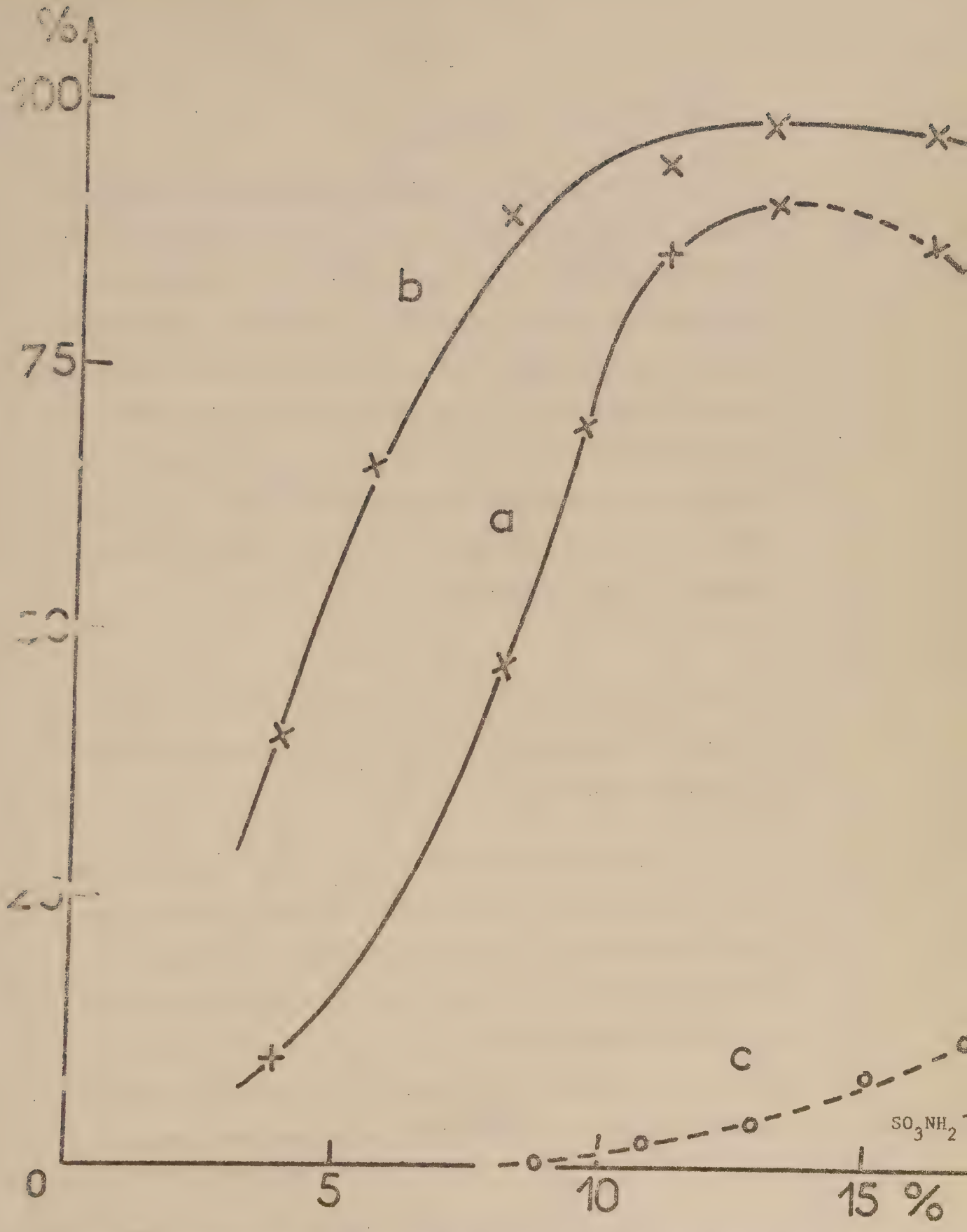


Figure 3 : Adsorption du zirconium sur résines cationiques Dowex 50w x 8 (a), 50w x 2 (b) et anionique Dowex 1 x 4 (c) .

Nous remarquons aussi une adsorption faible et croissante sur résine anionique (fig. 3c), pour des solutions de concentrations en $SO_3NH_2^-$ supérieures à 13-15%. Ces solutions sont pratiquement saturées en acide. Si on augmente la concentration en $SO_3NH_2^-$ au-delà de 17,3% par addition de sulfamate d'ammonium plus soluble que l'acide, cette adsorption sur résine croît. Elle atteint 30% pour une concentration de 18,5% en $SO_3NH_2^-$. Elle ne peut pas être attribuée à un équilibre de Donnan. Cette adsorption sur résine anionique est due à la présence d'anions complexes en faible proportion.

4) Comparaison de l'adsorption du zirconium et du hafnium sur résine cationique Dowex 50w x 8 ; étude comparative des solutions chlorhydriques.

Les mesures d'adsorption du hafnium "solubilisé" en milieu sulfamique sont réalisées dans les mêmes conditions que pour le zirconium. Les résultats comparés à ceux obtenus avec le zirconium sont donnés figure 4. Ils montrent que le hafnium est nettement plus adsorbé que le zirconium. La différence la plus grande est enregistrée lorsque la concentration en $NH_2SO_3^-$ est de 8% (0,86N). Les coefficients de partage sont alors égaux à :

$$P_{Hf} = 45 \quad \text{et} \quad P_{Zr} = 1$$

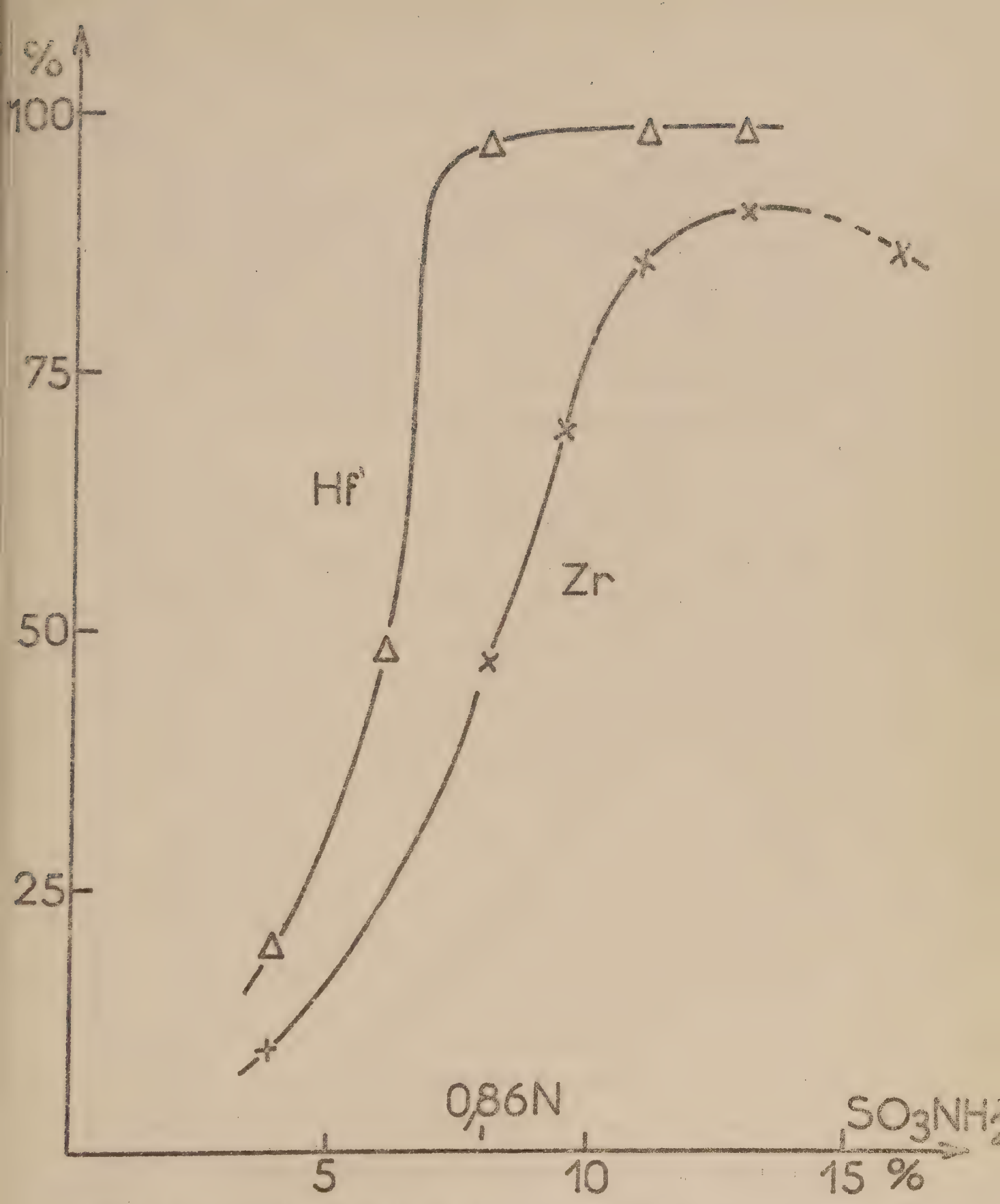


Figure 4 : Adsorption comparée du zirconium et du hafnium sur résine cationique Dowex 50w x 8.

Si ces deux éléments sont mélangés dans une même solution, la différence de comportement est moins importante. L'adsorption effectuée à partir d'une solution 0,86 N en $SO_3NH_2^-$, 0,05 M en Zr et 0,05 M en Hf donne les résultats suivants : $P_{Hf} = 2,08$ et $P_{Zr} = 0,44$ soit $\frac{P_{Hf}}{P_{Zr}} = 4,7$. Il y a donc net enrichissement de la solution en zirconium.

Nous avons montré que la diminution de l'adsorption lorsque le pH croît est due à la polymérisation croissante des ions contenant le zirconium. L'adsorption plus importante du hafnium serait donc attribuable à une moindre condensation. Une telle différence de condensation a été mise en évidence en milieu HCl faiblement concentré par ultracentrifugation (37) et en milieu perchlorique par potentiométrie (30). Si notre interprétation est correcte, nous devons observer à partir de solutions chlorhydriques, une adsorption plus importante du hafnium que du zirconium. Une telle propriété existe effectivement pour des concentrations en HCl inférieures à 0,5 N (fig. 5). La différence d'adsorption est moins nette qu'en milieu sulfamique.Au cours de l'adsorption par passage sur colonne, la vitesse de diffusion des ions dans la résine intervient de façon déterminante. Cette diffusion est d'autant plus rapide que l'ion solvaté est moins volumineux (40). Il est donc probable que ce facteur sera encore en faveur de l'ad-

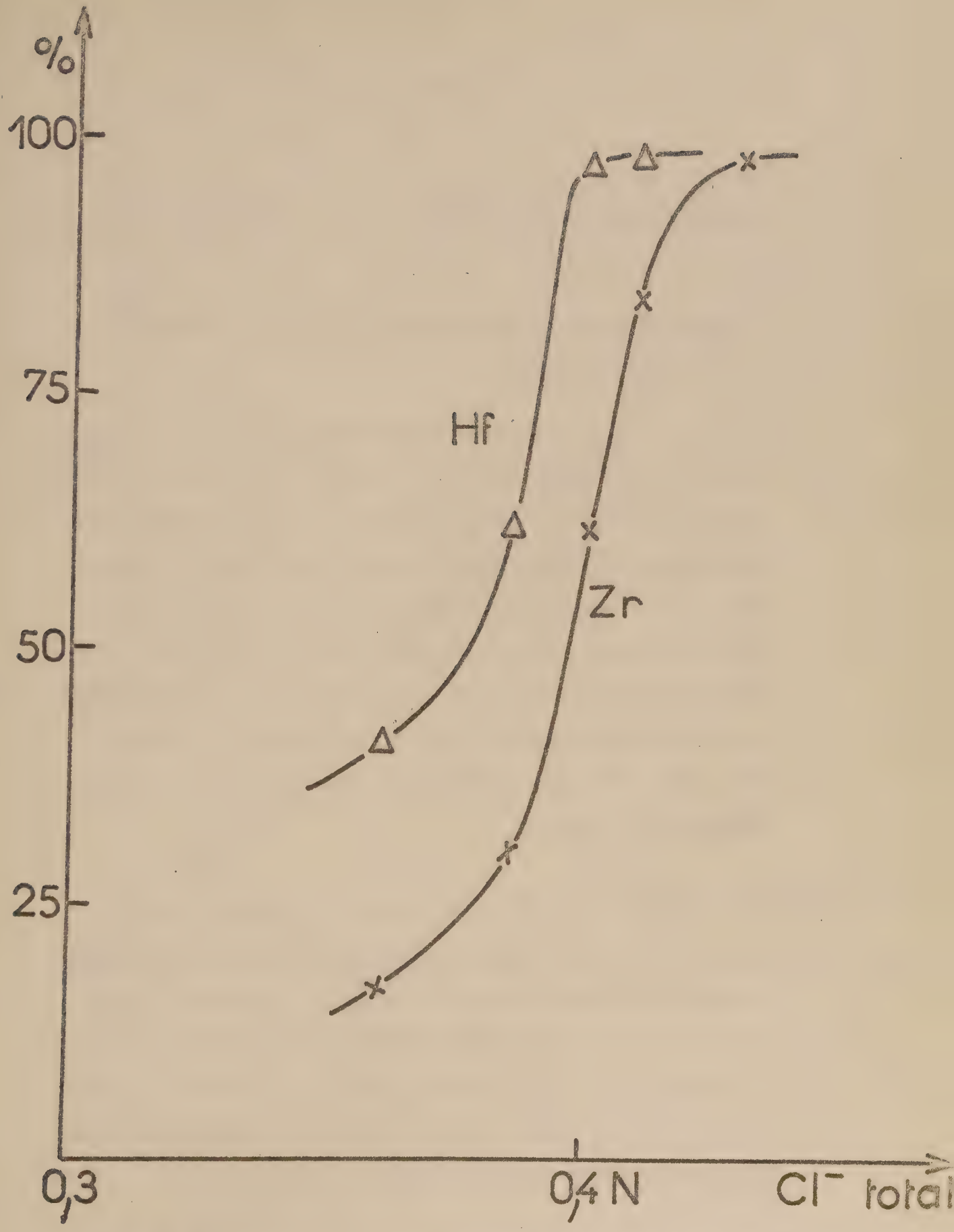


Figure 5 : Adsorption sur résine cationique Dowex 50w x 8 (concentration initiale en Zr ou Hf = 0,1 M).

sorption préférentielle du hafnium.

5) Détermination de la charge moyenne des cations adsorbés sur résine Dowex 50 W x 8.

Nous utilisons la méthode décrite chapitre I B2. Nous agitons pendant 12 heures 10 ml de solution de concentration constante en Hf(0,103 M) et $SO_3NH_2^-$ (1,20 N) avec une quantité variable de résine. Nous étudions le hafnium de préférence au zirconium parce que les phénomènes de diffusion sont moins importants. La capacité pratique de la résine est considérée comme égale à la capacité théorique (2,35 m.eq.g/g). En fait, il est possible qu'elle soit légèrement inférieure à cause des phénomènes de diffusion (40). Cette erreur nous amènerait à calculer une charge moyenne inférieure à la réalité.

Les résultats de ces mesures sont donnés tableau V. L'erreur absolue sur $(Hf)_r$ est de $0,02\ 10^{-2}$ atome-gramme par litre. Soit A la quantité de résine exprimée en équivalent gramme par litre et P le coefficient de partage. La courbe représentant la variation de log P en fonction de log A est une droite de pente 1,65 (fig. 6). A partir de cette valeur nous représentons graphiquement log P en fonction de $\log \left[A - 1,65\ (Hf)_r\right]$.

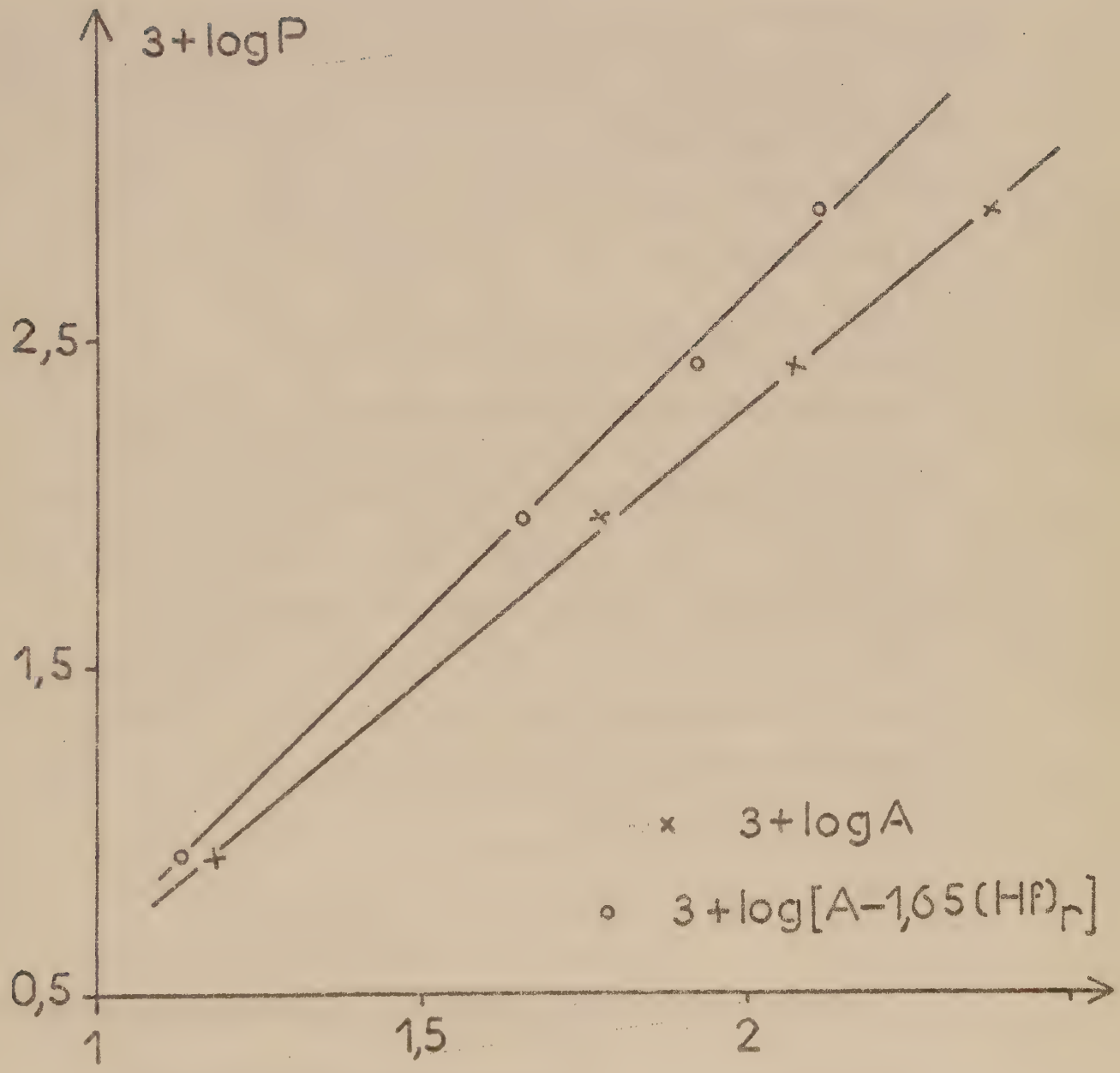


Figure 6 : variation de log P.

TABLEAU V

$A.10^2$	$P.10^2$	$(Hf)_r.10^2$	$A-1,65(Hf)_r$	$3+\log A$	$3+\log P$	$3+\log \lvert A-1,65(Hf)_r \rvert$
1,48	0,83	0,085	1,34	1,17	0,92	1,13
5,9	9,01	0,85	4,50	1,77	1,96	1,65
11,85	26,07	2,13	8,34	2,07	2,43	1,92
23,7	80,7	4,6	16,1	2,37	2,91	2,21
47,4	∞					

Les points représentatifs peuvent être placés sur une droite de pente égale à 2. Nous en déduisons que la charge moyenne des cations formés par le hafnium en solution aqueuse à 1,2 N en $SO_3NH_2^-$ est comprise entre 1,65 et 2. En milieu acides perchlorique et chlorhydrique et pour une même normalité, les charges des cations formés par le zirconium ont été estimées supérieures à 2 (20, 23, 30, 31, 33).

B - Obtention et étude des sulfamates de zirconium et de hafnium.

1) Préparation.

Nous avons tenté d'obtenir des sulfamates solides de zirconium et de hafnium à partir des solutions précédemment étudiées.

Par évaporation à température ordinaire, l'acide sulfamique précipite tout d'abord jusqu'à ce que le rapport $\frac{SO_3NH_2^-}{Zr}$ en solution soit voisin de 0,75 - 0,77. Il y a ensuite gélification, puis formation de fines paillettes ne donnant pas de diagramme de diffraction au RX.

Par addition d'alcool aux solutions d'acide sulfamique et de "zirconium", un précipité se forme. Le rapport $\frac{SO_3NH_2^-}{Zr}$ dans ces précipités est fonction de la concentration en $SO_3NH_2^-$ dans la solution initiale. Sa valeur maximum est de 0,76 - 0,77. Ces solides ont aussi l'aspect de paillettes. La spectrographie IR ne différencie pas les sulfamates précipités à l'alcool de ceux obtenus par évaporation.

Tous ces produits sont hydratés. Ils sont solubles dans l'eau. Bien que les composés obtenus ne soient pas nettement définis, nous appelons "sulfamate de zirconium" le solide de rapport $\frac{SO_3NH_2^-}{Zr}$ égal à 0,76 -0,77.

2) Analyses thermiques (fig.7).

Au cours des décompositions thermiques, la présence des ions ou groupements $SO_3NH_2^-$, SO_4^{--}, $S_2O_7^{--}$ et NH_4^+ est décelée par spectrographie IR.

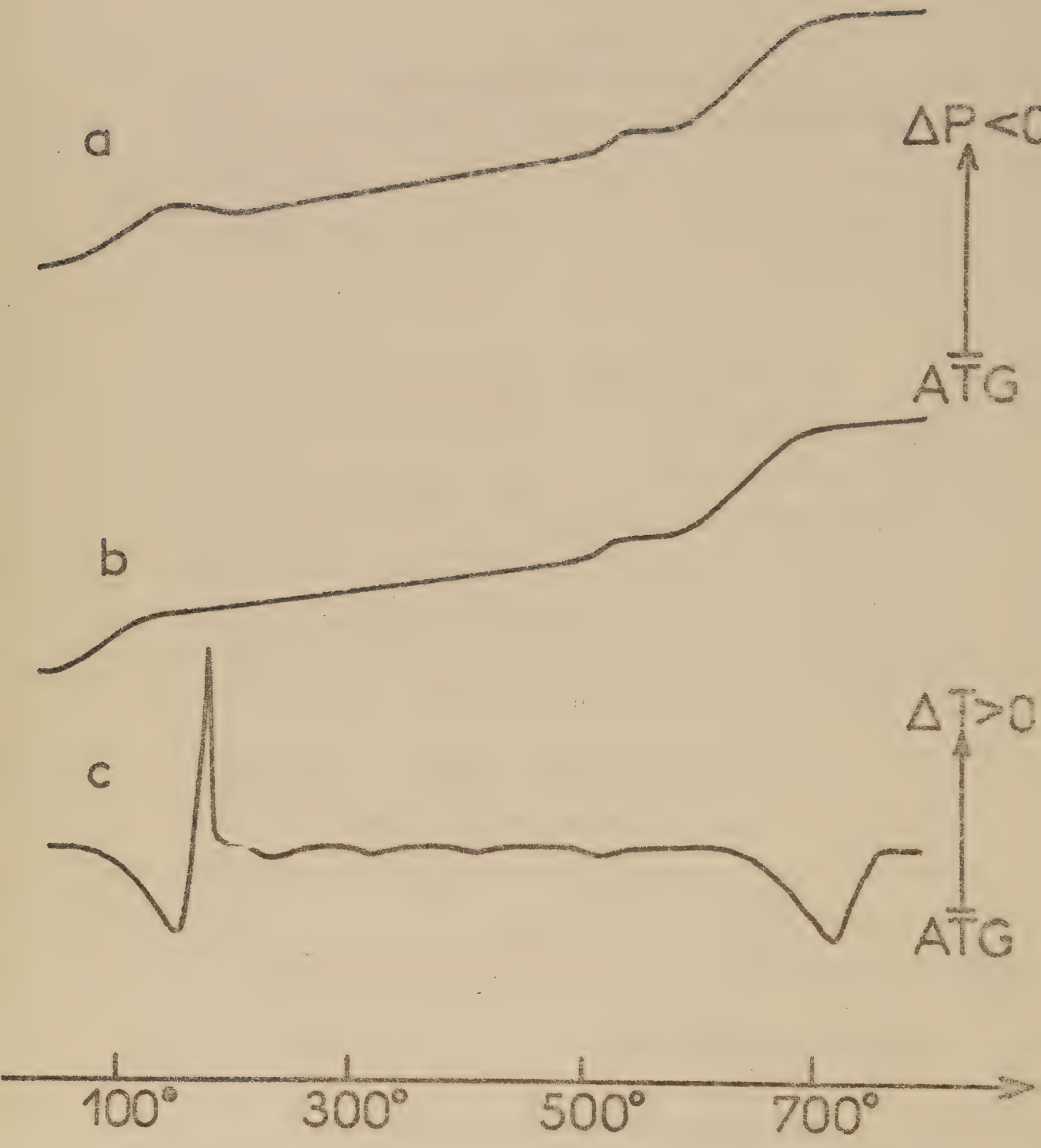


Figure 7 : Analyse thermique différentielle (c) et thermogravimétrique sous air (a), sous N_2 (b).

Le schéma de décomposition est le suivant (fig.7) :

sulfamate hydraté amorphe

50° à 120° | $-H_2O$ ↓

sulfamate hydraté mal cristallisé (ATD:pic exothermique)

150° à 450° ↓

sulfate mixte de Zr et NH_4^+ amorphe

500° à 600° ↓

pyrosulfate de Zr + ZrO_2

600° à 700° ↓

ZrO_2

Ce schéma s'apparente au mécanisme de décomposition des sulfamates d'uranium, lanthane, cérium, manganèse et nickel (54).

Ces analyses thermiques montrent qu'il existe deux sortes de molécules d'eau : les unes faiblement liées dont le départ se situe entre 50° et 120°, les autres se dégagent entre 150° et 450° avec des groupements ammonium. On peut donc affirmer qu'il y a une eau de constitution, pour le reste il est difficile d'estimer si nous sommes en présence d'eau adsorbée ou de cristallisation.

3) Etude par spectrographie IR.

Elle a été entreprise dans le but d'établir si les composés solides obtenus contenaient des groupements sulfamates ioniques ou liés par des liaisons covalentes Zr-O-S ou Zr-N-S.

Le spectre IR du composé de rapport $\frac{SO_3NH_2^-}{Zr}$ égal à 0,76 et la position des bandes d'absorption observées sont donnés figure 8 et dans le tableau VI. Ce tableau rassemble aussi les observations faites par divers auteurs (54,55,56) sur les ions $NH_2SO_3^-$, $HN(SO_3)_2^{2-}$ et $\left[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}\right]^{8+}$. Nous constatons (tableau VI) que ce "sulfamate de zirconium" a un spectre contenant les raies caractéristiques de l'ion $NH_2SO_3^-$ (3500 à 3100, 1580, 1250-1190, 1140, 1050, 960, 800, 650 à 430 cm^{-1}). Cette constatation et l'absence de bande d'absorption située à 1360 et 850 cm^{-1} (tableau VI) permet d'exclure la présence de l'ion imidosulfonate. D'autre part, les bandes non attribuées aux vibrations de l'ion $NH_2SO_3^-$ (3500-3100, 2360, 2020, 1640, 1000, 960, 650-430 cm^{-1}) se retrouvent dans le spectre d'absorption de $\left[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}\right]Cl_8$ (fig.8 et tableau VI). Nous pouvons alors penser que le "sulfamate de zirconium" contient un cation de même type.

TABLEAU : VI

Attribution	ν_{NH}, ν_{OH}	δ_{OH_2}	δ_{NH_2}	$\nu_{as}SO_3$ $\nu_{s}SO_3$	$\nu_{R}NH_2$	$\nu_{s}SO_3$ $\delta_{s}SO_3$	δ_{NOH}	$\nu_{R}NH_2$	$\nu_{s}N\text{-}S$	$\delta_{s}SO_3$, $\delta_{as}SO_3$ $\nu_{R}SO_3$, $\nu_{Zr\text{-}O}$
sulfamate de Zr	3500 2360 à 3100 2020	1640	1580	1250 1190	1140	1050	1000 960	960	800	650 570 470 430
$Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}Cl_8$	3400 2350 à 3000 2000	1620					1010 960			720 590 550 470
$K(SO_3NH_2)$ (55)	3320 3290		1616 1546	1288 1223 1205	1128	1055		953	805	-
$NH_4(SO_3NH_2)$ (56)	3205		1553	1265 1215	1158	1036		960	808	588 573 510 422
$K_2HN(SO_3)_2$ (54)			1360	1220 à 1265		1030 à 1080		850	450	530 à 600

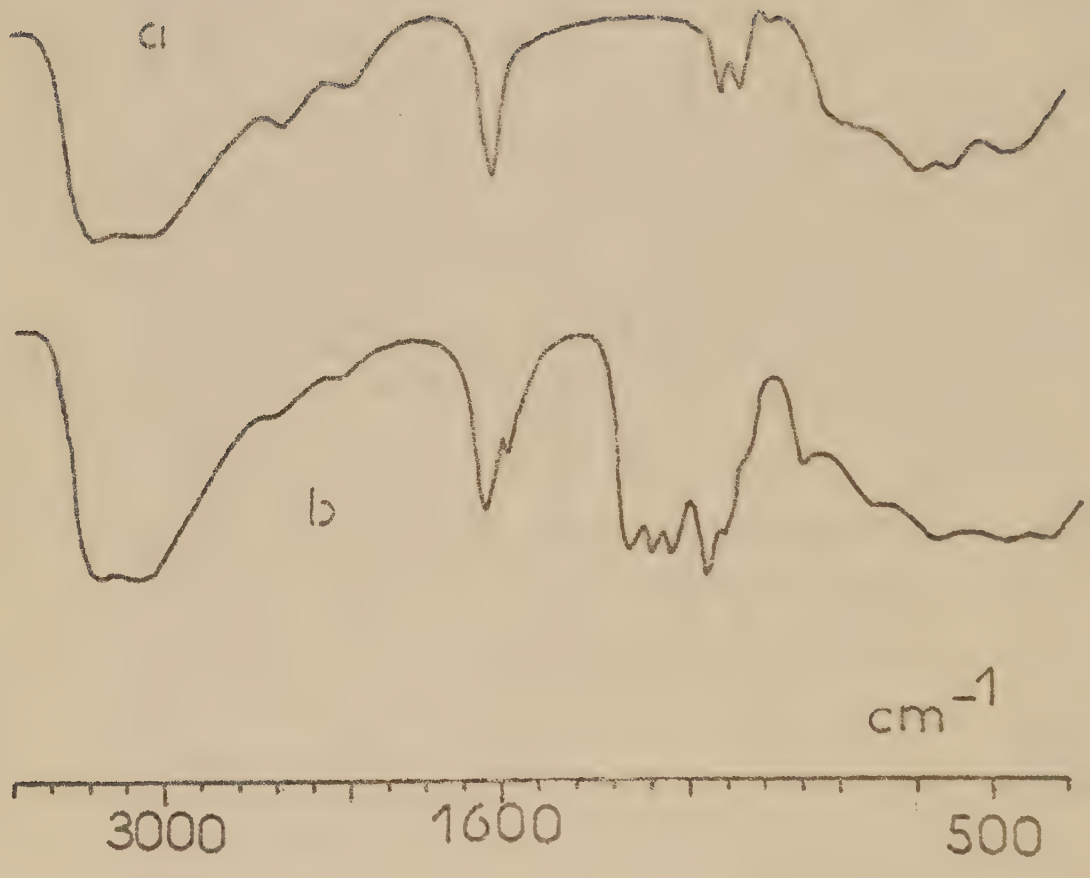


Figure 8 : Spectres IR de $Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}Cl_8$ (a), sulfamate de Zr (b).

En conclusion, s'il n'est pas possible d'attribuer une composition définie aux "sulfamates de zirconium", cette étude par spectrographie IR suggère que ces composés sont constitués par l'anion $NH_2SO_3^-$ et des cations du type $Zr_x(OH)_y(H_2O)_z^{n+}$.

C - Conclusion

Les oxydes hydratés de zirconium et de hafnium sont très "solubles" dans les solutions aqueuses d'acide sulfamique.

Par l'étude de l'adsorption sur résines échangeuses d'ions, nous montrons que le zirconium et le hafnium sont essentiellement dissous sous formes cationiques. Le comportement de l'acide sulfamique est donc très différent de celui de l'acide sulfurique dont il dérive. En effet, les formes anioniques complexes du zirconium ne sont décelées qu'à partir de concentrations supérieures à 13-15% en $NH_2SO_3^-$(1,5-1,7N), alors qu'en solutions sulfuriques ces éléments sont essentiellement sous la forme d'anions complexes.

Cette étude montre aussi que le hafnium est toujours plus adsorbé que le zirconium sur résine cationique.

Cette propriété permet une séparation effective de ces deux éléments. Nous observons la même différence d'adsorption en milieu acide fort dilué (HCl). Elle est due au fait que les ions contenant du zirconium se polymérisent à un pH plus faible que ceux formés par le hafnium.

Par évaporation ou par addition d'alcool aux solutions précédemment étudiées, nous obtenons des précipités amorphes aux RX, à l'aspect de paillettes. Ces composés sont solubles dans l'eau ; le rapport $\frac{SO_3NH_2^-}{Zr}$ est au plus égal à 0,76 - 0,77. L'étude par spectrographie IR montre que ces solides sont vraisemblablement constitués par l'anion $SO_3NH_2^-$ et un cation du type $Zr_x(OH)_y(H_2O)_z^{n+}$.

Cet ensemble de propriétés suggèrent que le zirconium et le hafnium ont en milieu acide sulfamique un comportement comparable à celui observé dans les milieux acides chlorhydrique et nitrique.

C H A P I T R E VII

LES PHOSPHATES DE ZIRCONIUM ET DE HAFNIUM

Introduction

Cette étude est entreprise dans le but de comparer les possibilités de complexation du zirconium par les anions PO_4^{3-}, SO_4^{2-} et ClO_4^-. Ces ions ont une même structure : les quatre oxygènes sont disposés suivant un tétraèdre. Mais, ils se différencient par la force et la longueur des liaisons P-O, S-O et Cl-O (1,54 - 1,49 - 1,44 Å), la charge totale de l'ion, la force de l'acide et l'électronégativité de l'atome porteur d'oxygènes (P : 2,1 - S : 2,5 - Cl : 3) (1). Nous remarquons que toutes ces valeurs varient régulièrement dans la série PO_4^{3-}, SO_4^{2-} et ClO_4^-.

Si nous extrapolons cette constatation au pouvoir complexant, l'acide phosphorique devrait être plus complexant que l'acide sulfurique, celui-ci l'étant plus que $HClO_4$.

Nous avons entrepris cette étude pour vérifier cette hypothèse. Elle semble apparemment en contradiction avec les observations faites jusqu'à ce jour. Les phosphates de zirconium sont considérés comme les plus insolubles de tous les phosphates métalliques (58,59). Cependant ils deviennent solubles dans les solutions très concentrées en H_3PO_4, de densités supérieures à 1,75 (60). D'autre part, il existe de très nombreux composés solides entre le zirconium et les acides phosphoriques. Aux phosphates amorphes et de rapports $\frac{P}{Zr}$ inférieurs à deux (62,63) sont venus s'ajouter durant ces dernières années trois phosphates cristallisés de rapport $\frac{P}{Zr}$ égal à deux (61,62,68) : $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ - $Zr(HPO_4)_2 H_2O$ - $Zr(HPO_4)_2$, soit suivant la classification de A. CLEARFIELD (61) γ -ZrP, α-ZrP et β -ZrP. Ces phosphates ont des propriétés d'échangeurs de cations (61,62,64,65,66,67,68). Tenant compte de cette propriété, mais aussi des analyses thermiques et d'une étude aux rayons X, une structure de $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (α-ZrP) a été proposée (61,62,68). C'est un assemblage lamellaire composé de groupements $\left| Zr(HPO_4)_2 \right|_n$ polymérisés. La molécule d'eau est située entre les plans, dans une cavité "zéolithique". Le zir-

conium est hexacoordiné. Chaque groupement HPO_4 est lié à trois zirconium.

Deux motifs supplémentaires nous amènent à faire cette étude : il doit exister des phosphates de rapport $\frac{P}{Zr}$ supérieur à deux puisque la coordinence de huit n'a pas été atteinte dans les composés connus. Les types de liaisons formées par les groupements -OH et OH_2 et leur incidence sur les propriétés échangeuses d'ions n'ont pas été déterminés avec précision. Les différents auteurs sont en contradiction à ce sujet (61,66). Pour résoudre ce problème nous utiliserons la spectrographie IR.

A - Action des solutions aqueuses d'acide phosphorique sur les oxydes hydratés de zirconium.

1) Dosages

Le zirconium "solubilisé" dans les solutions aqueuses d'H_3PO_4 est précipité sous la forme de phosphate amorphe, par dilution et addition d'acide chlorhydrique (57,63). Ce précipité est calciné. On détermine le poids de ZrP_2O_7.

Les phosphates de zirconium sont décomposés par fusion avec KOH, puis hydrolyse du résidu dans l'eau. On sépare ainsi une solution contenant les ions PO_4^{3-} et l'oxyde hydraté de zirconium. Cet oxyde est dissous dans HCl 1N. Le zirconium est dosé dans cette solution par gravimétrie (chapitre II).

P_2O_5 est déterminé par gravimétrie sous la forme de $Mg_2P_2O_7$ ou par acidimétrie (57).

Les proportions d'eau contenues dans les composés hydratés sont obtenues par thermogravimétrie.

2) "Solubilité" des phosphates de zirconium.

Pratiquement, les phosphates de zirconium sont insolubles dans les solutions aqueuses d'acide phosphorique quelles que soient les concentrations en H_3PO_4. En effet, nous n'observons une "solubilisation" de ces phosphates que dans des solutions de concentrations supérieures à 75% en H_3PO_4.

Nous avons aussi fait agir sur l'oxyde hydraté de zirconium des solutions d'acide phosphorique et de phosphates d'alcalins ou d'alcalino-terreux de concentrations variables.

Nous n'avons pas obtenu de sels complexes, mais uniquement $Zr(HPO_4)_2H_2O$. L'existence de formes anioniques même en faibles proportions semble donc exclue, dans les solutions d'acide phosphorique de concentrations inférieures à 75% en H_3PO_4.

3) Les phosphates de zirconium : domaine de formation, caractérisation et propriétés.

Par action de "solutions" de concentrations en P_2O_5 variant entre 3 et 80% sur l'oxyde hydraté de zirconium, nous avons obtenu quatre phosphates cristallisés. Le milieu est maintenu liquide par élévation de la température, bien que l'on dépasse la composition de H_3PO_4.

P_2O_5 %	températures	acides en présence (16)	composés formés
3 - 70	20°-120°	H_3PO_4	$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (α-ZrP)
70- 72	130°-140°	H_3PO_4	$Zr(HPO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (δ-ZrP)
$\simeq$ 72,5	140°-160°	H_3PO_4 + ε $H_4P_2O_7$ + ε $H_5P_3O_{10}$	$Zr(HPO_4)_2$ (ε-ZrP)
73- 80	170°-200°	H_3PO_4 + 5 à 45% $H_4P_2O_7$ + 5 à 30% $H_5P_3O_{10}$	ZrP_2O_7 α

Deux composés sont nouveaux : $Zr(HPO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (δ-ZrP) et $Zr(HPO_4)_2$ (ε-ZrP). Nous donnons dans les tableaux VIII et IX les distances interréticulaires calculées à partir de leur diagramme RX. Ils se distinguent nettement des composés α-ZrP, β-ZrP et γ-ZrP obtenus par A. CLEARFIELD (61) (tableaux VII, X et XI). Nous avons constaté d'autre part que les phosphates de hafnium correspondants avaient la même maille cristalline.

Les analyses de ces nouveaux composés sont les suivantes :

		ZrO_2%	P_2O_5%	H_2O%
$Zr(HPO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (δ-ZrP)	théorique	42,17	48,58	9,25
	analyses	42,4	48,3	9,7
$Zr(HPO_4)_2$ (ε-ZrP)	théorique	43,51	50,13	6,36
	analyses	42,8	49,7	6,9

Ces composés (δ-ZrP et ε-ZrP) sont insolubles dans l'eau. Ils s'hydrolysent très lentement en donnant des phosphates amorphes de zirconium de rapports $\frac{P}{Zr}$ inférieurs à deux. Contrairement $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (α-ZrP) et $Zr(HPO_4)_2$ (β-ZrP), ils n'ont pas de propriétés échangeuses d'ions pour des solutions de pH inférieur à 9.

B - Etude des phosphates et pyrophosphates de zirconium et de hafnium.

Nous étudions d'abord uniquement les groupements OH et H_2O, par spectrographie IR et thermogravimétries. Dans un autre paragraphe, nous ferons ensuite l'étude des groupements ZrO_x, PO_4 et P_2O_7.

1) Analyses thermiques et spectres infrarouges : caractérisation des groupements hydroxyles.

Nous donnons, figure 9 les courbes d'analyses thermogravimétriques et figure 10 les spectres d'absorption IR. Dans le tableau XIV, chaque bande observée est située avec précision et attribuée à un type de vibration.

a) $Zr(HPO_4)_2.H_2O$ (α-ZrP)

Entre 100 et 160°, α-ZrP perd réversiblement une molécule d'eau (61,65,66) (fig. 9a). En spectrographie IR, les vibrations de cette molécule sont observées à 3320, 3150 et 1620 cm^{-1} (fig. 10a et tableau XIV). Ces bandes ne sont plus présentes dans le produit séché à 110°, de plus elles se déplacent à 2450, 2300 et 1380 cm^{-1} dans le composé $Zr(HPO_4)_2.D_2O$ (fig.10d). C'est une eau interstitielle, retenue uniquement par liaisons

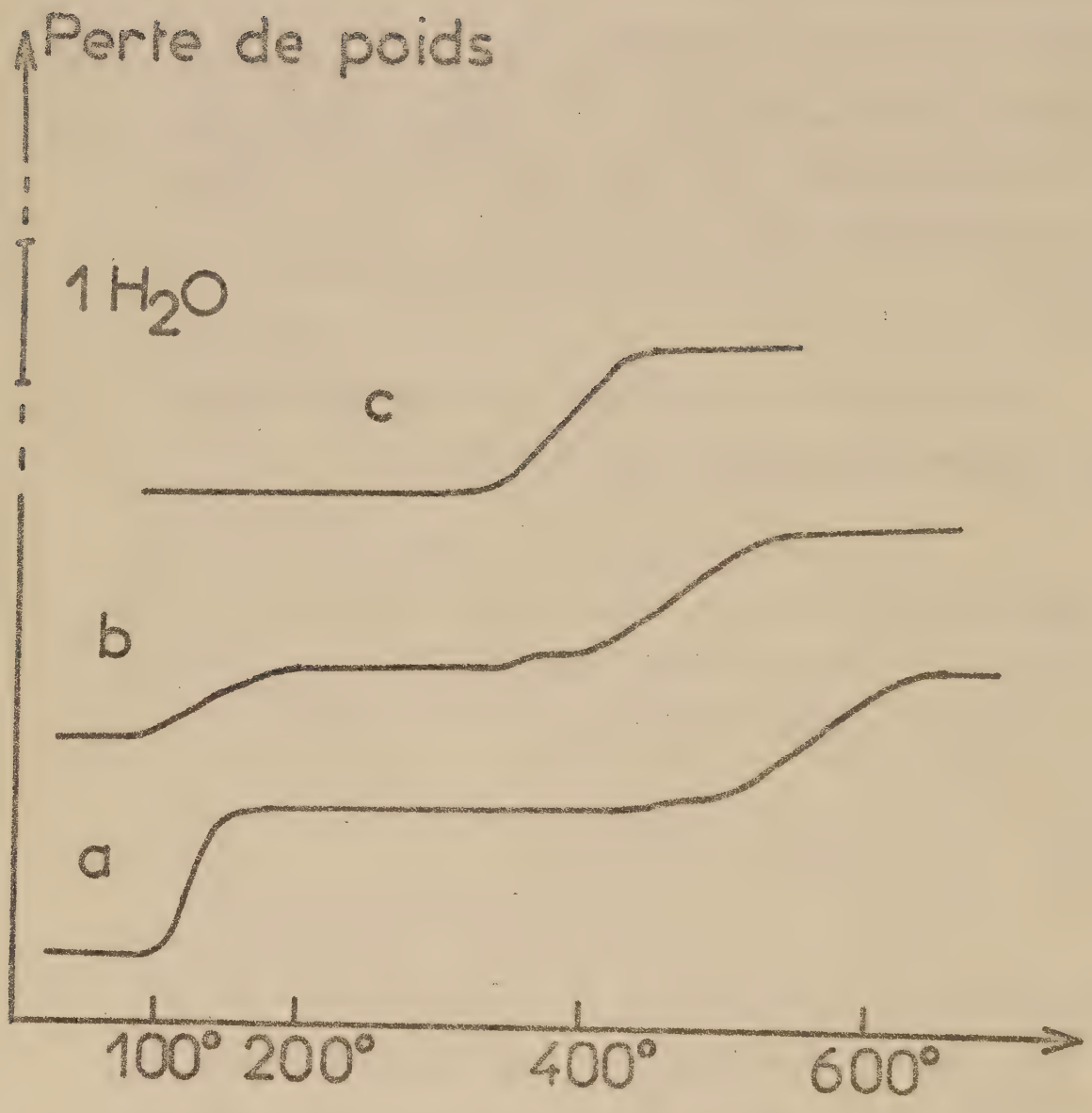


Figure 9 : Analyses thermogravimétriques de : $Zr(HPO_4)_2.H_2O$ (a), $Zr(HPO_4)_2.\frac{1}{2}H_2O$ (b) , $Zr(HPO_4)_2$ (c).

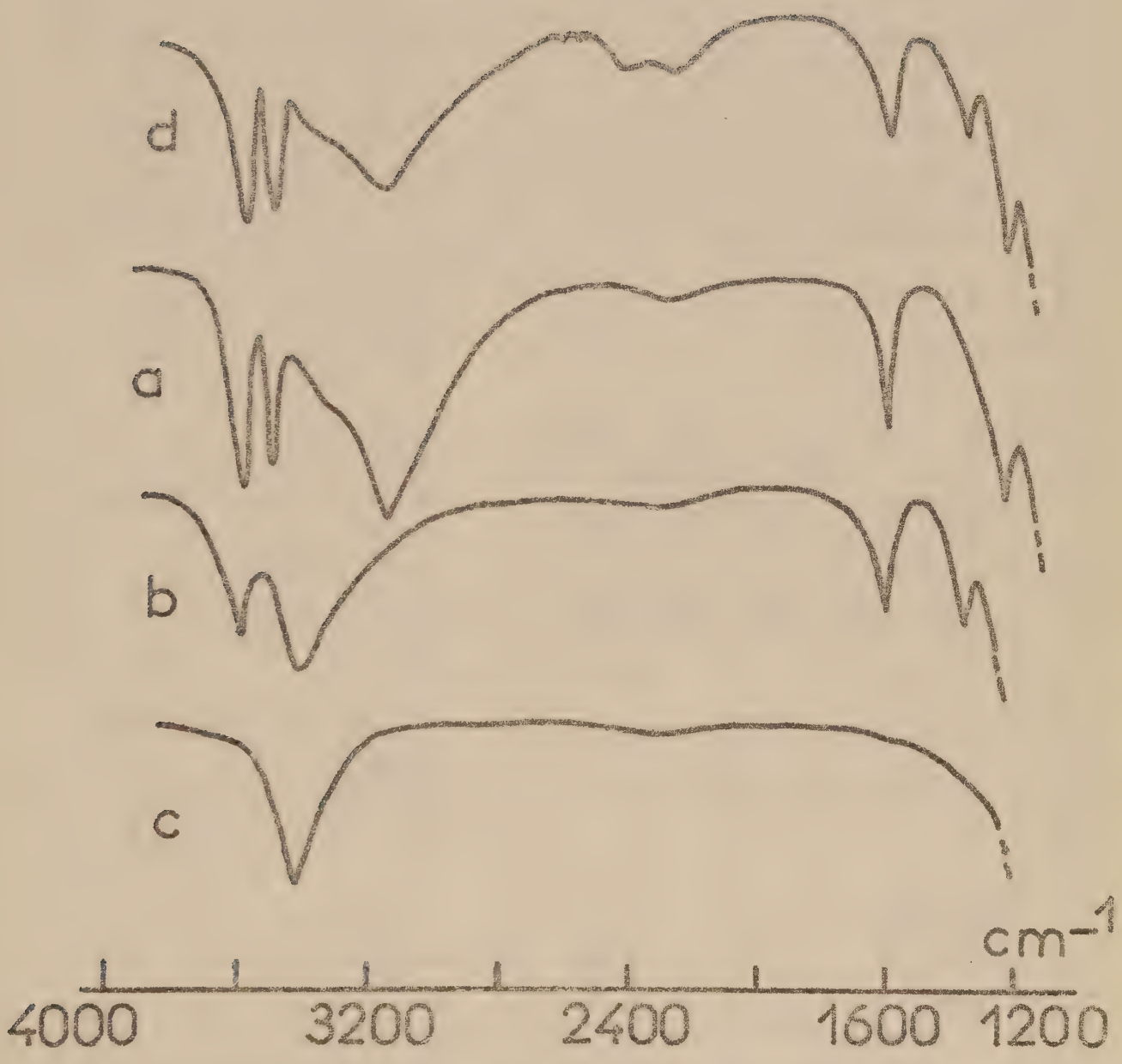


Figure 10 : Spectres IR de $Zr(HPO_4)_2.H_2O$ (-ZrP) (a), $Zr(HPO_4)_2.\frac{1}{2}H_2O$ (-ZrP)(b), $Zr(HPO_4)_2$ (-ZrP) (c) et $Zr(HPO_4)_2.D_2O$ (d).

TABLEAU XIV

	ν O-H	δH_2O	δ POH	ν P-O	$\delta_s PO_2$	ν_1 Me-O	$\delta_{as} PO_2$	ν_2 Me-O
$Zr(HPO_4)_2\ H_2O$	3590 2800 3320 3510 3150	1620	1250	1120 1045 1075 970	600 530	515	415 400 375	270
$Hf(HPO_4)_2\ H_2O$	3530 2300 3300 3450 3120	1620	1250	1130 1045 1075 960	595 530	507	415 400 375 310	245
$Zr(HPO_4)_2 \frac{1}{2} H_2O$	3600 3420 2300	1620	1360	1140 1050 1090 950	600 540	510	370 345	265
$Zr(HPO_4)_2$	3420			1140 1050 1100 905	530 580		390 330	275
$Hf(HPO_4)_2$	3400			1130 1060 1100 905	600 530 565	510	390 330	250

	ν P-O	ν_{as} P-O-P	ν_s P-O-P	$\delta_s PO_2$	ν_1 Me-O	$\delta_{as} PO_2$	ν_2 Me-O
$ZrP_2O_7\ \alpha$	1250 1100 1190	980	745	595 565	550	440 365 410	290
$HfP_2O_7\ \alpha$	1250 1115 1160	980	745	595 565	537	447 365 410	250
$ZrP_2O_7\ \beta$	1260 1110 1085 1160 1090	1015 965	755	635 535 560	510	445 340 320 395	275

hydrogènes (61).

Une deuxième molécule d'eau part entre 500° et 650°, départ provoquant la cristallisation de ZrP_2O_7 α. Nous sommes en présence de groupements P-OH. En spectrographie IR, conformément à ce qui est observé pour les phosphates acides (70,71), nous avons ν PO-H à 3500 et 3510 cm^{-1}, δ P-O-H à 1250 cm^{-1} (fig. 10a et tableau XIV).

L'observation de deux vibrations ν PO-H implique que ces groupes sont de deux sortes. Un premier type de groupements POH est fortement lié par liaisons hydrogènes à l'eau interstitielle. Nous avons une conformation proche de (PO^-, H_3O^+) qui permet un premier pH d'échange H^+/M^+ (K^+,Na^+) relativement faible (pH = 3 à 4). Les seconds forment des liaisons hydrogènes plus faibles, le deuxième pH d'échange est comparable au tampon HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}.

b) $Zr(HPO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (δ-ZrP)

Les analyses thermiques de ce composé sont qualitativement les mêmes que celles de $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (Fig. 9b). δ-ZrP contient donc une eau de cristallisation et une eau de constitution.

Par contre, les faits suivants différencient nettement δ -ZrP de α -ZrP. Par calcination à 800°, ces deux phosphates donnent deux pyrophosphates cristallographiquement différents, ZrP_2O_7 α et ZrP_2O_7 β (tableau XII et XIII). ZrP_2O_7 β est un nouveau composé. D'autre part, contrairement à α -ZrP, δ -ZrP n'a pas de propriétés échangeuses d'ions dans un domaine de pH compris entre 0 et 9.

- Par spectrographie IR, on observe entre α -ZrP et δ -ZrP les différences suivantes (fig. 10 et tableau XIV) : $Zr(HPO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ne donne pas deux, mais une seule bande attribuable à ν PO-H située à 3600 cm^{-1}. La fréquence de la vibration δ P-O-H est à 1360 cm^{-1} au lieu de 1250 cm^{-1}.

Cet ensemble de faits implique que la disposition des groupements OH_2 et OH dans $Zr(HPO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ est différente de celle qui existe dans $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$.

Nous essaierons de voir paragraphe B2 si cette différence est la conséquence d'une coordinence supérieure du zirconium ou d'une autre morphologie des groupements $|Zr(HPO_4)_2|_n$.

c) $Zr(HPO_4)_2$ (ε-ZrP)

Nous observons le départ d'une molécule d'eau entre 340° et 450°, puis cristallisation de ZrP_2O_7 α (fig. 9c). Nous sommes donc en présence de groupements P-OH. Le spectre IR de ε-ZrP (fig. 10c) ne contient d'ailleurs pas de bande d'adsorption attribuable à H_2O.

2) Etude par spectrographie IR des groupements ZrO_x, PO_4 et P_2O_7

a) Etude des phosphates hydratés.

Nous prenons comme base de cette étude la structure donnée par A. CLEARFIELD (61) pour $Zr(HPO_4)_2.H_2O$ (α-ZrP). La spectrographie IR permettra d'apporter des compléments sur la symétrie des groupes ZrO_x et PO_4 dans ce composé. D'autre part, nous pourrons estimer la coordinence du zirconium et faire des hypothèses de structure pour les nouveaux composés δ-ZrP et ε-ZrP en comparant leur spectre à celui de α-ZrP.

Nous donnons figure 11 et tableau XIV la position et l'attribution des bandes d'absorption observées dans les spectres des phosphates hydratés de zirconium et de hafnium. Ces assignements sont faits en tenant compte des études réalisées sur les phosphates et pyrophosphates d'alcalin ou d'alca-

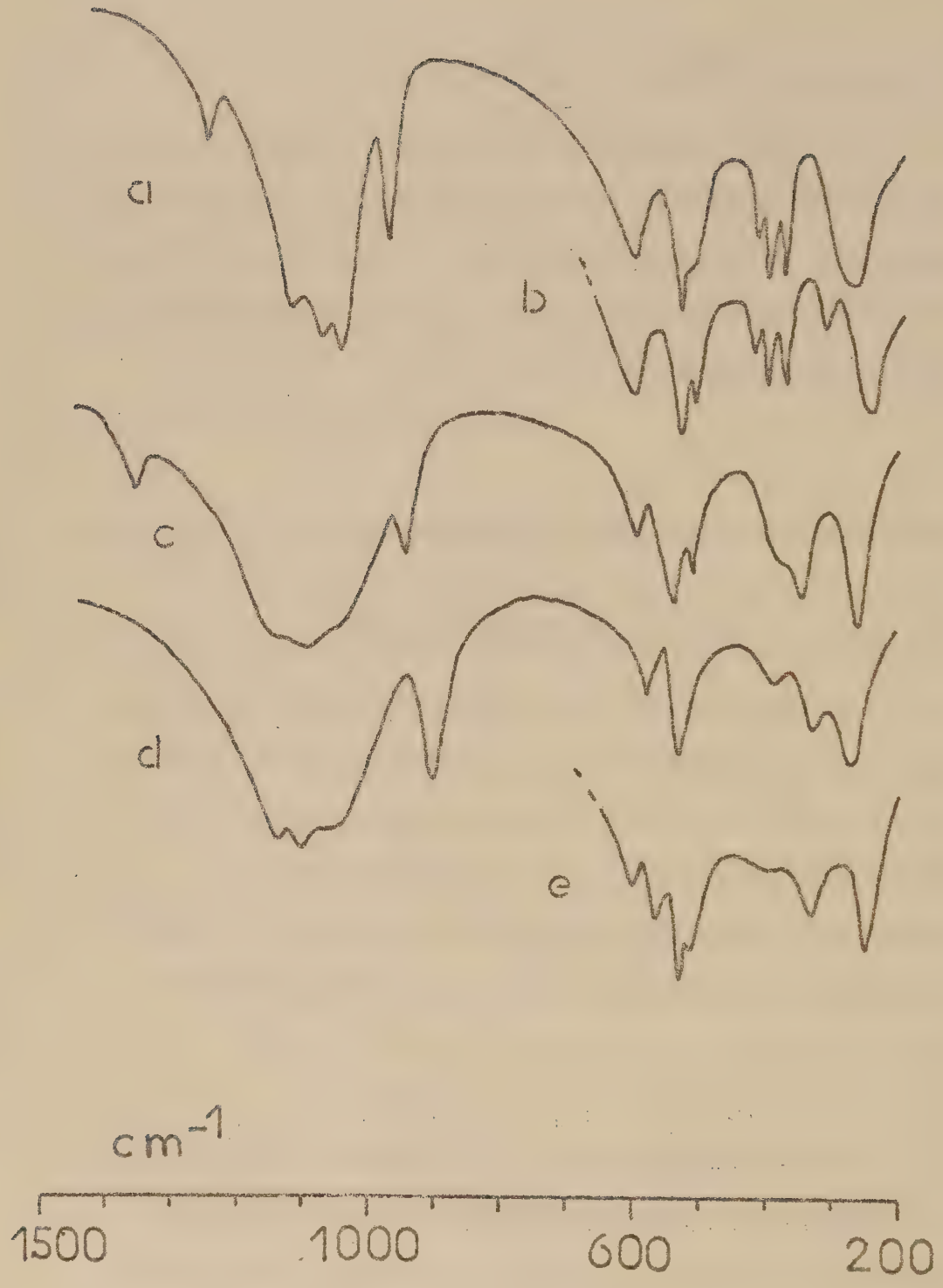


Figure 11 : Spectres IR de $Zr(HPO_4)_2.H_2O$ (a), $Hf(HPO_4)_2.H_2O$ (b), $Zr(HPO_4)_2.\frac{1}{2}H_2O$ (c), $Zr(HPO_4)_2$ (d), $Hf(HPO_4)_2$ (e).

lino-terreux et sur des composés organophosphorés (70,71).

On constate que huit à dix bandes d'absorption sont dues aux vibrations des groupements PO_4 dans chacun des spectres des phosphates de zirconium (tableau XIV). Or une symétrie C_{2v} des groupes PO_4 est corrélative de la présence de neuf vibrations actives en IR, alors qu'aux symétries C_{3v} et Td correspondent six et deux vibrations actives (71). Dans les phosphates hydratés de zirconium ou de hafnium étudiés, les groupements PO_4 ont donc une symétrie C_{2v}. C'est-à-dire, ils sont du type PX_2Y_2 (71).

Nous avons observé (paragraphe A 3) que les composés du zirconium et du hafnium ont les mêmes mailles cristallines. Or, entre 200 et 600 cm^{-1}, deux bandes d'absorption ont une fréquence liée à la nature du métal. Ces deux bandes sont donc attribuables soit à ν Zr-O soit à ν Hf-O. Elles se situent vers 500-510 cm^{-1} et entre 245 et 275 cm^{-1} (tableau XIV). Cette observation de deux absorptions dues aux vibrations desliaisons Me-O et le fait que la symétrie des groupements PO_4 ne soit pas celle de l'ion PO_4^{3-} conduisent à la conclusion essentielle : tous les phosphates étudiés sont des composés covalents polymères.

Nous remarquons aussi que la position des bandes ν Zr-O varie très peu ($\pm$ 5 cm^{-1}) quand on passe d'un composé à un autre (tableau XIV). On peut donc affirmer que le zirconium dans $Zr(HPO_4)_2$ (α-ZrP) et $Zr(HPO_4)_2.\frac{1}{2}H_2O$ (δ-ZrP) a la même coordinence que dans $Zr(HPO_4)_2.H_2O$, soit une coordinence égale à six (61) (chapitre I A).

b) Etude des pyrophosphates de zirconium et de hafnium.

ZrP_2O_7 α et HfP_2O_7 α :

Jusqu'à ce jour, ZrP_2O_7 α était considéré soit comme un composé ionique contenant l'ion Zr^{4+} (7,72), soit comme un "oxyde double" (73). Or, $P_2O_7^{4-}$ est un groupement à caractère fortement nucléophile. Le zirconium forme généralement des liaisons covalentes avec de tel groupe (introduction). Le but de notre étude est d'en confirmer l'existence grâce à la spectrographie IR.

Les spectres de ZrP_2O_7 α et de HfP_2O_7 α sont donnés figure 12a et b (voir aussi réf.73). Les attributions des bandes d'absorption observées sont rapportées dans le tableau XIV. Deux bandes d'absorption voient leur position varier lorsqu'on passe du composé de zirconium à celui de hafnium.

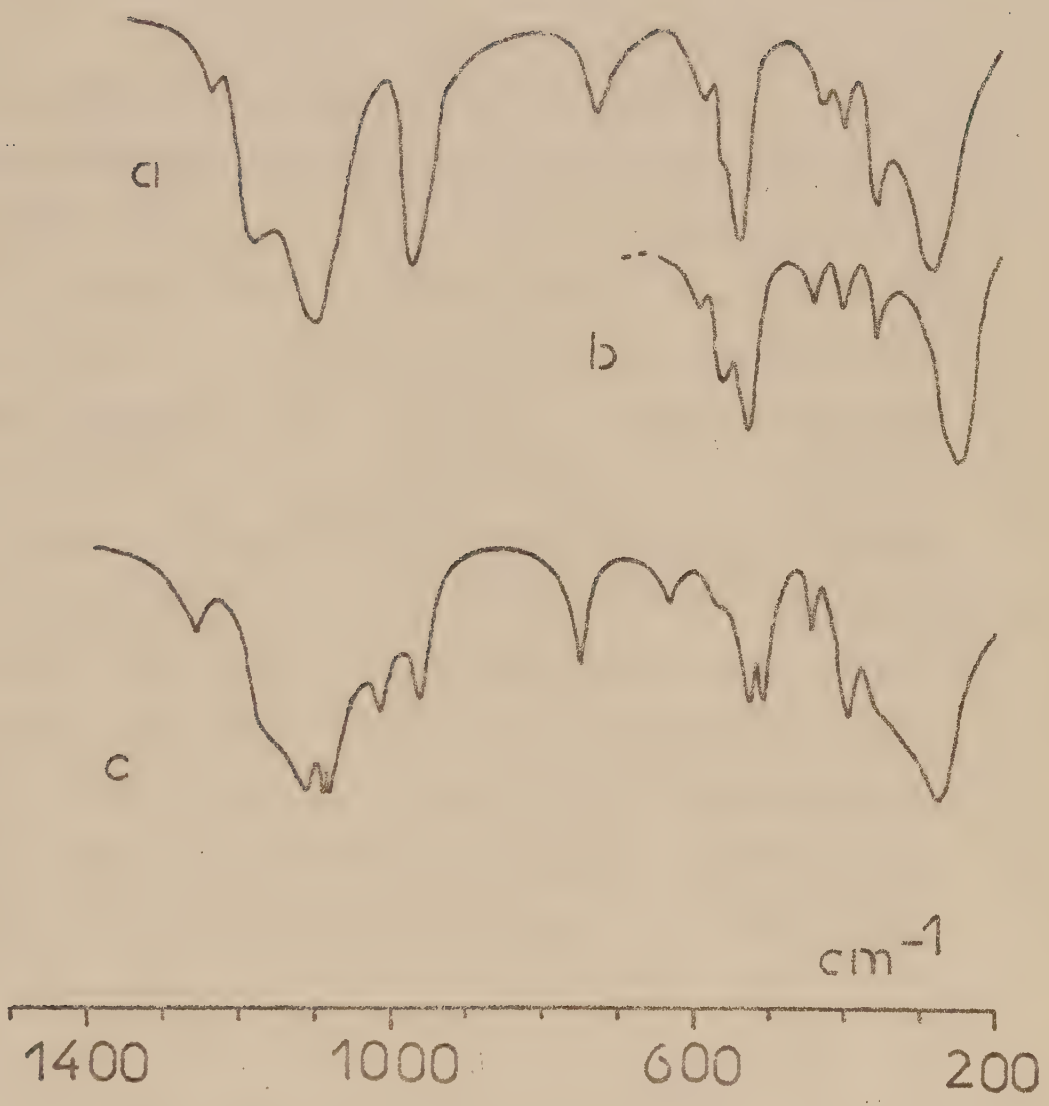


Figure 12 : Spectres IR de ZrP_2O_7 (a), HfP_2O_7 (b) ZrP_2O_7 (c).

Elles sont donc attribuées aux vibrations ν Zr-O (550 et 290 cm^{-1}) et ν Hf-O (537 et 250 cm^{-1}). Leur fréquence est légèrement supérieure à celle observée dans le cas des phosphates hydratés.

Dix bandes d'absorption sont dues aux vibrations des groupements P_2O_7. Elles sont attribuées grâce aux observations faites sur les pyrophosphates alcalins et alcalino-terreux (71,73,74,75). On ne peut ni déterminer, ni se servir de la symétrie du groupe P_2O_7 comme argument en faveur de liaisons covalentes P_2O_7 -Zr. En effet, l'ion $P_2O_7^{4-}$ subit de nombreuses déformations même dans les pyrophosphates alcalins (74,75). Aussi, nous devons nous baser sur l'observation de bandes d'absorption attribuables à ν Zr-O pour affirmer que $ZrP_2O_7\ \alpha$ est bien un composé covalent. Des arguments supplémentaires peuvent être apportés : dans la structure proposée par LEVI et PEYRONEL (72), six oxygènes sont placés de telle sorte que la distance Zr-O est égale à 2,02Å. Cette distance est inférieure à celle observée dans $Zr(IO_3)_4$ qui est un composé covalents(2,20 à 2,22 Å) (76,17).

$ZrP_2O_7\ \beta$:

Son spectre IR (fig. 12c) présente un nombre de bandes d'absorption plus grand que celui de $ZrP_2O_7\alpha$. L'observation de bandes attribuables à ν P-O-P montre que ce composé est bien

un pyrophosphate. Les groupes P_2O_7 ont une symétrie inférieure à celle observée dans $ZrP_2O_7\alpha$.

D'autre part, les vibrations ν Zr-O dans $ZrP_2O_7\beta$ ont des fréquences inférieures à celles de ν Zr-O dans $ZrP_2O_7\alpha$. Les liaisons Zr-O sont donc moins fortes dans $ZrP_2O_7\beta$ que dans $ZrP_2O_7\alpha$.

C - Conclusion

Nous avons étudié l'action des solutions aqueuses d'acide phosphorique sur les oxydes hydratés de zirconium et de hafnium, en présence ou non de cations alcalins et alcalino-terreux. Ces oxydes sont insolubles si la concentration en H_3PO_4 est inférieure à 75%. Il n'y a formation ni d'anions complexes, ni a fortiori de sels complexes. Nous avons uniquement obtenu trois phosphates de zirconium (Hf) : $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (α-ZrP) - $Zr(HPO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (δ-ZrP) et $Zr(HPO_4)_2$ (ε-ZrP). Contrairement à α-ZrP, les deux composés δ-ZrP et ε-ZrP n'ont pas de propriété échangeuse d'ions si le pH est inférieur à 9. Il est à noter que δ-ZrP calciné donne un nouveau pyrophosphate $ZrP_2O_7\beta$ cristallographiquement différent de celui obtenu à partir de α-ZrP et ε-ZrP.

Nous avons fait une étude de tous ces composés par spectrographie IR. Les phosphates et pyrophosphates de zirconium et de hafnium ont un caractère nettement covalent. Le zirconium est hexacoordiné. Ce sont des composés polymérisés.

Les phosphates hydratés sont des phosphates acides. Il y a une corrélation entre les propriétés échangeuses de cations de $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ et l'existence de liaisons hydrogènes formées par l'eau interstitielle. Cette eau est plus fortement liée à un groupement P-OH sur deux. Nous avons une conformation proche de (PO^-, H_3O^+) qui permet un premier pH d'échange H^+/M^+ faible (pH = 3 à 4), le deuxième pH d'échange est comparable au tampon HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}.

Dans $Zr(HPO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, la disposition des groupements H_2O et POH est différente de celle qui existe dans α-ZrP. Cela entraîne l'inexistence de propriété échangeuse d'ions.

TABLEAU VIII : $Zr(HPO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (δ-ZrP)

d	7,13	5,76	4,58	4,50	3,911	3,718	3,538
I	F	m	m	F	F	tf	tf
d	3,470	3,313	3,225	3,049	2,882	2,766	2,686
I	TF	f	m	m	tf	m	mF
d	2,667	2,567	2,512	2,485	2,361	2,308	2,302
I	mF	f	tf	f	tf	tf	f
d	2,253	2,216	2,193	2,166	2,113	2,061	2,035
I	f	tf	tf	f	f	f	m
d	1,994	1,976	1,958	1,921			
I	tf	tf	f	m			

TABLEAU IX : $Zr(HPO_4)_2$ (ξ-ZrP)

d	5,59	4,43	3,87	3,538	2,651	2,799	2,678
I	TF	F	F	m	TF	m	m
d	2,505	2,415	2,366	2,216	2,137	2,032	1,934
I	tf	f	m	f	tf	m	mF
d	1,868	1,829	1,807	1,772	1,740	1,699	1,591
I	m	mF	m	f	f	f	F
d	1,554	1,531	1,519	1,476			
I	tf	f	m	m			

Tableau VII : $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (α-ZrP)

d	7,25	4,47	4,43	3,56	3,51	3,29	3,203
I	F	mF	m	TF	mF	tf	tf
d	2,644	2,618	2,478	2,405	2,191	2,163	2,141
I	m	mF	tf	f	tf	tf	tf
d	2,111	2,039	2,013	1,886	1,871	1,776	1,758
I	f	m	f	tf	tf	m	f
d	1,722	1,711	1,705	1,653	1,646	1,633	
I	f	f	tf	m	f	m	

Tableau X : $Zr(HPO_4)_2$ (ϵ-ZrP) (6)

d	9,4	5,60	4,65	3,83	3,56	3,30	3,12
$I_{(\%)}$	90	100	50	20	85	90	40
d	2,69	2,15					
I	50	25					

Tableau XI : $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (γ-ZrP)(6)

d	12,2	5,81	4,62	4,35	3,74	3,31	3,20	2,68
I	90	100	35	35	45	90	35	35
d	2,17							
I	20							

TABLEAU XII: $Zr\ P_2O_7\alpha$

d	4,73	4,107	3,674	3,356	3,209	3,127	3,034
I	m	TF	mF	mF	tf	tf	tf
d	2,905	2,478	2,372	2,278	2,196	2,171	2,154
I	mF	F	m	f	tf	tf	tf
d	2,052	1,992	1,935	1,886	1,836	1,791	1,768
I	f	m	f	mF	F	f	tf
d	1,751	1,739	1,731	1,676	1,580	1,524	1,500
I	tf	tf	tf	F	TF	f	f
d	1,452	1,387	1,368				
I	mF	m	m				

TABLEAU XIII: $Zr\ P_2O_7/\beta$

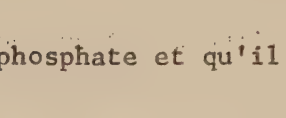
d	6,30	4,67	4,24	4,006	3,979	3,757	3,498
I	m	f	mF	TF	F	m	F
d	3,331	3,289	3,259	3,143	2,937	2,830	2,701
I	f	tf	f	f	mF	F	F
d	2,655	2,581	2,539	2,515	2,443	2,421	2,402
I	f	mF	mF	f	f	m	f
d	2,317	2,243	2,198	2,183	2,161	2,139	2,118
I	tf	f	m	f	tf	m	f
d	2,097	2,088	2,050	2,032	1,972	1,916	1,899
I	mF	m	m	f	m	tf	tf
d	1,884	1,806					
I	m	mF					

C H A P I T R E VIII

HYPOPHOSPHITES ET SOLUTIONS HYPOPHOSPHOREUSES DE ZIRCONIUM ET DE HAFNIUM

Introduction

Cette étude est entreprise pour compléter les observations faites sur les possibilités de complexation du zirconium et du hafnium par les oxyanions minéraux. Comme nous avions étudié précédemment l'action des solutions aqueuses d'acide phosphorique sur les oxydes hydratés de zirconium et de hafnium, nous avons pensé remplacer PO_4^{3-} par $H_2PO_2^-$ et mettre ainsi en évidence le rôle de l'environnement du phosphore sur le caractére nucléophile des groupements P-O. Il semble

admis que l'ion hypophosphoreux est tétraédrique comme l'ion phosphate et qu'il a la constitution  (78,80).

Les longueurs des liaisons P-O sont très proches dans ces deux ions : 1,51 et 1,54 Å (1,78). Les acides hypophosphoreux et phosphorique ont sensiblement la même force : $pK_1 = 2$ et 2,1 (57). Ils se différencient donc uniquement par le remplacement de deux groupements OH par deux hydrogènes et en conséquence par une charge maximale des ions correspondants non identique.

Une seule étude a été faite sur les hypophosphites de zirconium et cela par O. HAUSER et H. HERZFELD en 1914 (79). Les "hypophosphites amorphes de zirconium" sont solubles dans les solutions aqueuses contenant un excès d'acide. Aucun sel complexe solide n'a été obtenu à partir de ces solutions bien que la présence d'anions complexes ait été soupçonnée. Par addition d'alcool et en présence d'ion nitrate, ces auteurs observent la formation de $Zr(H_2PO_2)_4.H_2O$.

Nous étudierons systématiquement l'action des solutions aqueuses d'acide hypophosphoreux de concentrations variables sur les oxydes hydratés de zirconium et de hafnium pour mesurer leur solubilité et obtenir si possible des hypophosphites solides. Nous tenterons surtout de distinguer les espèces

ioniques formées en solutions par adsorption sur résines échangeuses d'ions. Si la formation d'anions complexes est ainsi mise en évidence, nous tacherons de préparer des sels complexes solides. Ils seront étudiés par analyse thermique, diffraction des RX et spectrographie IR pour démontrer leur nature de sel complexe ou de composé covalent polymère.

A - Action des solutions aqueuses d'acide hypophosphoreux sur les oxydes hydratés de zirconium et de hafnium.

1) Dosages

Les dosages du zirconium et du hafnium sont effectués après séparation de ces éléments et des ions hypophosphites. Cette séparation est réalisée par formation des oxydes hydratés en solution alcaline basique, filtration et lavage. Ces oxydes sont dissous dans une solution d'acide chlorhydrique. Le zirconium ou le hafnium sont alors dosés par gravimétrie (chapitre II).

On détermine la quantité d'ions hypophosphoreux par oxydoréduction à l'aide du permanganate de potassium (57).

2) "Solubilité" du zirconium et du hafnium.

Nous avons observé une très grande "solubilité" des oxydes hydratés de zirconium et de hafnium dans les solutions aqueuses d'acide hypophosphoreux, dès que la concentration en H_3PO_2 est supérieure à 2% (0,3N). Cette "solubilité" croît très rapidement en fonction de la concentration en acide. Par exemple, elle atteint des valeurs proches de 4% en ZrO_2 pour une solution à 12% en H_3PO_2. Ces solutions sont stables quelle que soit leur température.

Dans ces conditions nous n'avons pas pu obtenir de solides cristallisés. Par évaporation de ces solutions, il y a formation de gels.

L'étude des hypophosphitozirconates d'alcalino-terreux nous montrera que l'hypophosphite de baryum est soluble dans les solutions contenant du zirconium et de l'acide hypophosphoreux. Il est donc possible de préparer des "solutions de zirconium et de hafnium" en milieu hypophosphoreux par double décomposition entre $Zr(SO_4)_2(H_2O)_4$ et $Ba(H_2PO_2)_2H_2O$.

3) Etude des solutions hypophosphoreuses de zirconium et de hafnium par adsorption sur résines échangeuses d'ions.

Dans le but de déterminer la nature des ions formés

par le zirconium en solutions d'acide hypophosphoreux, nous avons étudié l'adsorption de ces ions sur résines échangeuses de cations ou d'anions. La concentration initiale en zirconium est constante (soit 0,1 M ; soit 0,05 M), celle de l'acide hypophosphoreux est variable. Nous utilisons les résines cationique Dowex 50W x 2 et anioniques Dowex 1 x 4 et x 2. Ces dernières sont préalablement saturées en ions $H_2PO_2^-$. 5ml de solution à étudier sont agités avec 2g de résine pendant 12 heures (chapitre IB). Les pourcentages de métal fixé sur la résine en fonction de la concentration en H_3PO_2 sont donnés figure 13.

L'adsorption sur résine cationique (fig. 13a) est faible ($< 11\%$) pour des solutions de concentrations supérieures à 10% en H_3PO_2. Elle peut être due soit à la pénétration du soluté dans la résine (équilibre de Donnan)(40), soit à la présence de zirconium sous forme cationique en très faible proportion.

Par contre, l'adsorption sur résines anioniques est nette pour des concentrations en H_3PO_2 comprises entre 10 et 30% (fig. 13 b et c). Nous pouvons donc en déduire que la "solubilité du zirconium" observée est essentiellement due à la formation d'anions complexes.

Cette adsorption sur résines anioniques diminue si le pourcentage d'H_3PO_2 en solution croît ; elle est plus impor-

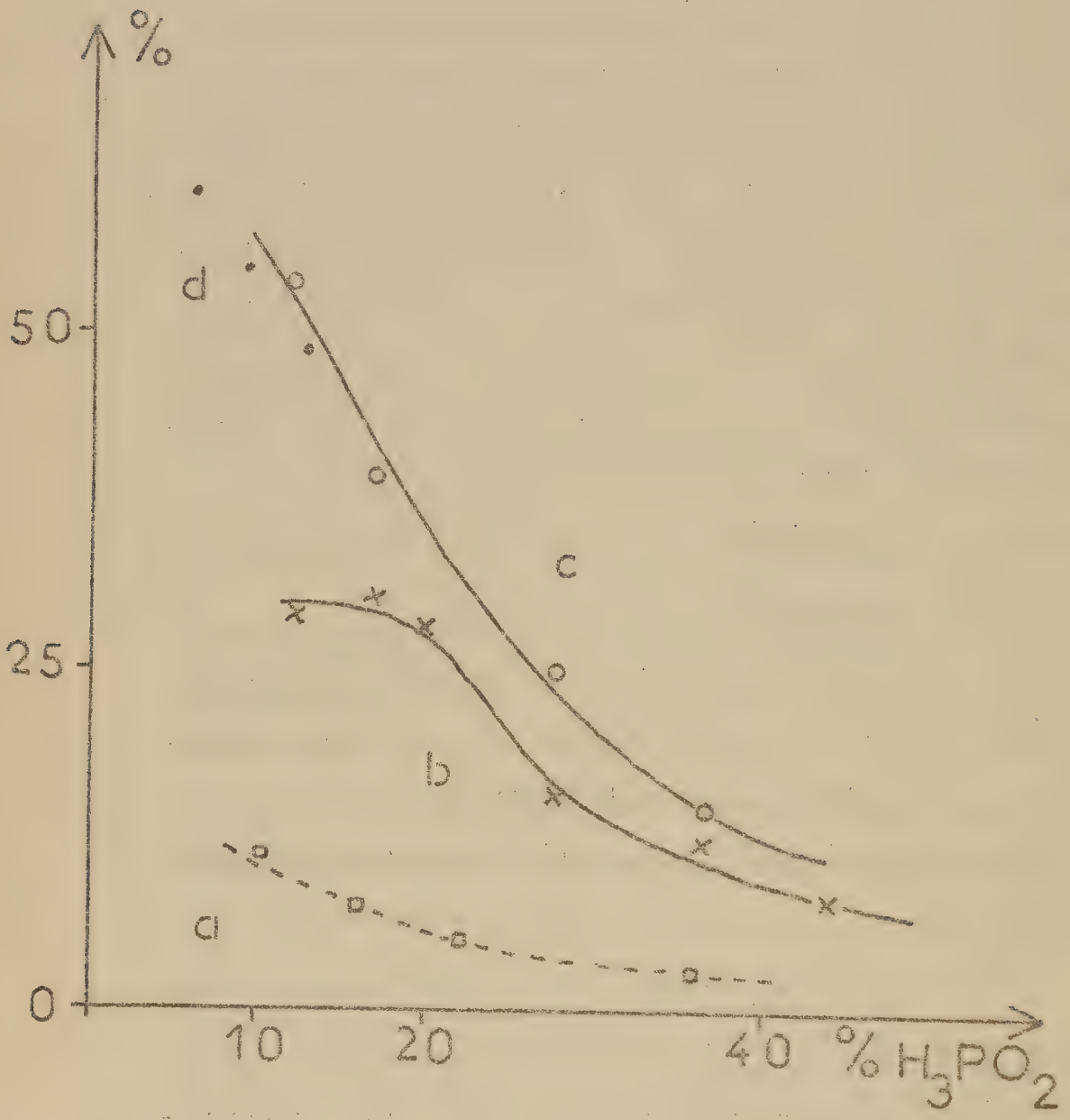


Figure 13 : Adsorption du Zirconium sur résines cationiques Dowex 50w x 2 (a), anioniques Dowex 1 x 4 (b) et 1 x 2 (c et d).

tante si la porosité moléculaire de la résine augmente (fig. 13 b et c). D'autre part, l'adsorption reste la même si la concentration initiale en zirconium diminue de moitié (0,05 M) (fig. 13 d). Cela implique que la constante apparente de l'échange (chapitre IB) varie en sens inverse de la concentration initiale en zirconium. Les anions complexes formés ont donc un volume important qui croît en fonction de la concentration en acide hypophosphoreux.

Nous n'avons observé aucune différence notable entre le zirconium et le hafnium.

B - Les hypophosphitozirconates et hafniates des métaux bivalents.

L'étude des solutions contenant du zirconium et de l'acide hypophosphoreux par adsorption sur résines échangeuses d'ions nous a montré l'existence d'anions complexes. Nous allons essayer de les mettre en évidence, en provoquant leur précipitation sous la forme de sels complexes solides.

1) Obtention des hypophosphitozirconates : influence du rayon ionique des cations utilisés.

L'addition d'hypophosphites d'alcalins ou d'ammines

à des "solutions" d'acide hypophosphoreux contenant du zirconium ne provoque aucune précipitation quels que soient les rapports $\frac{M^+}{Zr}$ et la concentration en acide hypophosphoreux.

Par contre, un grand nombre de cations bivalents permet l'obtention de composés bien cristallisés (cristaux hexagonaux). Dans la série des alcalino-terreux, c'est le cas du magnésium et du calcium auxquels correspondent deux composés cristallographiquement différents (tableaux XVI et XVII).

Dans ces composés, le zirconium et les groupements hypophosphites sont dosés suivant les méthodes décrites au cours de l'étude des solutions (paragraphe A 1). Le dosage des alcalino-terreux se fait par complexométrie (EDTA et "comprimés tampons-indicateurs" Merck)(83). Nous observons ainsi que les hypophosphitozirconates de calcium ou de magnesium obtenus correspondent aux formules Mg $Zr(H_2PO_2)_6$ et Ca $Zr(H_2PO_2)_6$ (tableau XV). Les analyses thermogravimétriques et la spectrographie IR confirmeront que ces composés sont anhydres.

* * *

Tableau XV : Dosages des hypophosphitozirconates

		H%	Zr%	H_2PO_2%
Mg $Zr(H_2PO_2)_6$	théorique	4,81	18,05	77,14
	analyses	4,9 ± 0,1	18,3 ± 0,3	76,7 ± 0,8
Ca $Zr(H_2PO_2)_6$	théorique	7,69	17,50	74,81
	analyses	7,7 ± 0,2	17,2 ± 0,2	75 ± 1

Dans des conditions identiques, nous avons préparé des composés isotypes de $Mg\ Zr(H_2PO_2)_6$ avec les cations Mn^{++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++} et Cd^{++}. Par dosages, analyses thermogravimétriques et spectrographie IR nous avons vérifié qu'ils avaient tous la formule $M^{II}Zr(H_2PO_2)_6$.

Ces hypophosphitozirconates se forment à partir d'une concentration en acide hypophosphoreux libre de 0,01 à 0,02 N. Si la nature complexe de ces composés est mise en évidence par spectrographie IR, il existera donc du zirconium sous la forme d'anions complexes dès cette concentration en acide.

Ces huit composés sont nouveaux. Ils s'hydrolysent partiellement dans l'eau et sont solubles en présence d'un excès d'acide hypophosphoreux. Le plus soluble est $Mg\ Zr(H_2PO_2)_6$.

Nous notons par ailleurs, que la présence des cations Sr^{++}, Ba^{++}, Sn^{++} et Pb^{++} ne provoque pas la cristallisation d'hypophosphitozirconates. Si nous examinons alors l'influence des rayons ioniques des cations bivalents sur l'obtention de ces composés, nous remarquons que seuls les cations de rayons cristallographiques compris entre 0,65 et 0,99 Å permettent la formation de $M^{II}Zr(H_2PO_2)_6$ (tableau XX). De plus, pour des rayons cristallographiques compris entre 0,65 et 0,97 Å,

Tableau XX : Rayons ioniques cristallographiques (r_c) et rayons ioniques des cations hydratés (r_h).

	Mg^{++}	Mn^{++}	Fe^{++}	Co^{++}	Ni^{++}	Zn^{++}	Cd^{++}	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}	Sn^{++}	Pb^{++}
r_c Å (1)	0,65	0,80	0,76	0,74	0,72	0,74	0,97	0,99	1,13	1,35	1,12	1,20
$\Lambda^{\circ}_{cm^2.\Omega^{-1}}$ 25° (82)	53,05	51,7 (81)		55		52,8		59,5	59,45	63,63		
r_h Å (82)	4,4	4,5		4,3		4,4		4,2	4,2	4,1		

Λ° = Conductibilité limite équivalente

donc relativement dissemblables, nous obtenons des hypophosphitozirconates isotypes. Les sites où se placent ces cations sont donc vastes ou modifiables. Cela peut suggérer que ces composés sont constitués par une maille polymérisée. Par contre Ca^{++} (0,99 Å) provoque la précipitation d'un hypophosphitozirconate cristallographiquement différent.

2) Caractérisation des hypophosphitozirconates par diffraction des rayons X.

Nous avons ainsi observé que les hypophosphitozirconates de Mn, Fe, Co, Ni, Zn et Cd sont isotypes de $MgZr(H_2PO_2)_6$. Les paramètres des mailles cristallines croissent suivant l'ordre : Zn = Ni < Co < Fe < Mg < Mn < Cd. Cet ordre est lié à l'accroissement des rayons cristallographiques du cation M^{++} à une exception près, celle de Mg^{++} (tableau XX).

Nous ne donnons donc que les distances interréticulaires et les intensités des raies observées pour $MgZr(H_2PO_2)_6$, $Ca\ Zr(H_2PO_2)_6$, $Cd\ Zr(H_2PO_2)_6$ et $Zn\ Zr(H_2PO_2)_6$ (tableaux XVI, XVII, XVIII et XIX).

Nous notons aussi que les composés du hafnium ont pratiquement la même maille que les composés correspondants du zirconium.

3) Analyses thermogravimétriques.

Les thermogravimétries sont réalisées dans des creusets en silice et à l'air. La montée de température est de 25°h.

Les hypophosphitozirconates sont stables jusqu'à 210° pour la série isotype de Mg $Zr(H_2PO_2)_6$ et 300° pour Ca $Zr(H_2PO_2)_6$ (fig. 14 a et b). Ces composés ne contiennent donc pas d'eau de cristallisation.

A partir de ces températures nous avons décomposition des groupements H_2PO_2 suivant un mécanisme mal défini et lié à la température de début de décomposition. Commençant à 300° (fig. 14b), elle est très exothermique ; il y a combustion de l'hydrure de phosphore formé. Par contre débutant à 210° (fig. 14a), elle s'accompagne de la formation intermédiaire de solides colorés (oranges), assez stables à l'air jusqu'à 600°. Ils présentent l'odeur caractéristique de PH_3.

Entre 600° et 800°, on note un gain de poids ($\Delta P > 0$). Il doit correspondre à une oxydation.

A partir de 800°, nous sommes en présence de pyrophosphates de zirconium et de M^{++}. L'excès de P_2O_5 se volatilise progressivement ($\Delta P < 0$).

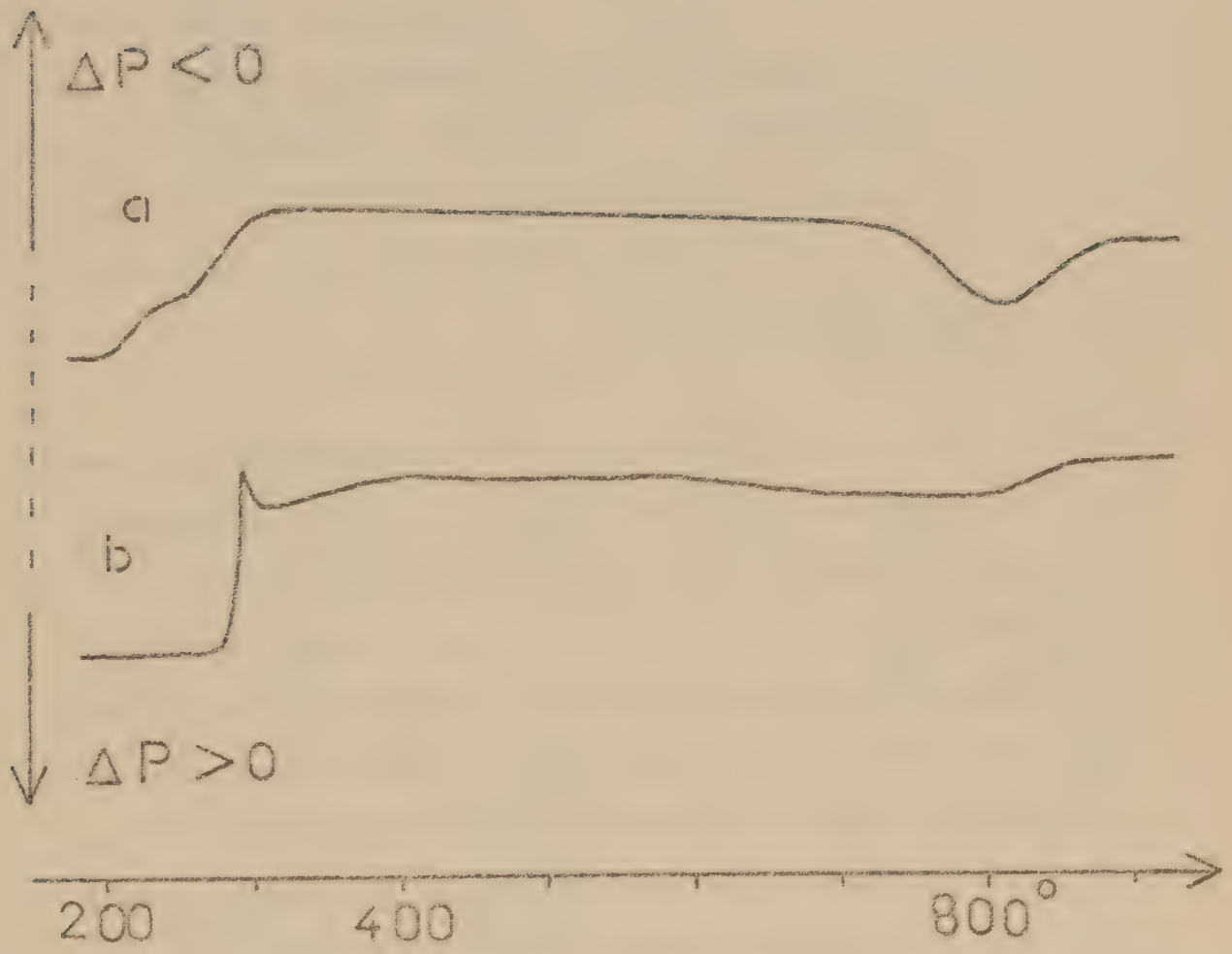


Figure 14 : Thermogravimétrie de Mg $Zr(H_2PO_2)_6$ (a) et Ca $Zr(H_2PO_2)_6$ (b).

4) Etude par spectrographie IR des hypophosphitozirconates et hafniates.

Cette étude est entreprise dans le but de déterminer si ces composés sont des sels doubles ou des sels complexes. Elle doit aussi permettre de confirmer la constitution $O - \overset{H}{\underset{H}{P}} - O$ des groupements hypophosphites dans ces composés et d'observer ou non la présence de groupe Zr-OH qui n'a pas été exclue par analyse thermogravimétrique.

Les spectres IR de tous les hypophosphitozirconates et hafniates ne présentent que trois bandes d'absorption entre 1300 et 4000 cm^{-1}. Elles se situent entre 2380 et 2460 cm^{-1} (tableau XXI et fig. 15). Ces trois bandes ne peuvent être attribuées qu'aux vibrations de valence de groupements P-H ou PO-H, mais dans ce dernier cas avec de très fortes liaisons hydrogènes. En effet, des fréquences PO-H de l'ordre de 2370 cm^{-1} ont été observées dans le cas des phosphates acides (84). Mais il doit alors exister une bande d'absorption δ P-O-H qui se situe généralement entre 1500 et 1650 cm^{-1}. Dans les spectres des hypophosphitozirconates et hafniates aucune bande n'apparaît entre 1250 et 2300 cm^{-1}. Vraisemblablement ces composés ne contiennent donc pas de groupements P-O-H. Nous avons bien une constitution de la forme $O - \overset{H}{\underset{H}{P}} - O$ pour les groupes hypophosphites.

TABLEAU XXI

	νPH_2	$\nu_{as} PO_2$	δPH_2	ρPH_2	$\nu_s PO_2$	ρPH_2	ρPH_2	?	δPO_2	ν_1 Me-O	ν_2 Me-O	?
Zn $Zr(H_2PO_2)_6$ (fig.15a)	2440, 2410 2390	1160	1130	1100	1020 1000	925	810	560	475 450		365	265 210
Zn $Hf(H_2PO_2)_6$ (b)	"	"	"	"	"	"	"	"	"		340	"
Mg $Zr(H_2PO_2)_6$ (c)	2440, 2410 2390	1175ep 1170	1130 1125ep	1100	1025 1000	925	810	565	475 450		365	255 210
Mg $Hf(H_2PO_2)_6$ (d)	"	"	"	"	"	"	"	"	"	420ep	340	"
Cd $Zr(H_2PO_2)_6$	2440, 2410 2390	1162	1134 1127ep	1100	1020 1000	925	807	565	475 450		360	265 210
Ca $Zr(H_2PO_2)_6$ (e)	2430, 2410 2390	1200 1185	1135	1105 1100	1020 1000	930	820 815 805 798		505 485 465		342	280
Ca $Hf(H_2PO_2)_6$	"	"	"	"	"	"	"		"		325	"
K H_2PO_2 (87)	2358, 2320	1230	1160	1080	1050	924	825		470			

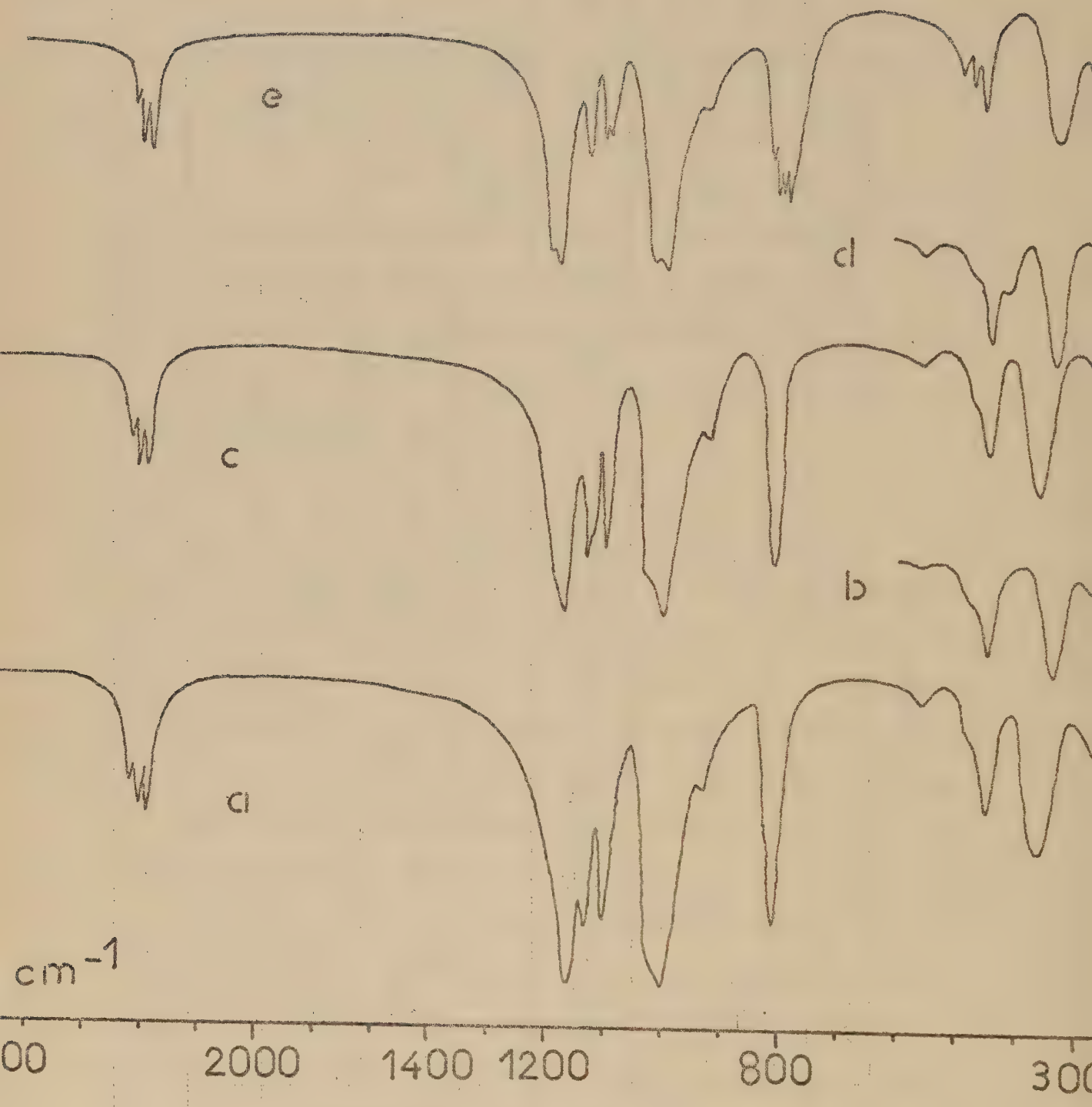


Figure 15

Pour les mêmes raisons, on peut exclure la présence de groupements Zr-OH.

Nous avons vu (paragraphe B 1 et 2) que la maille cristalline des hypophosphitozirconates et hafniates est la même. Or, quand on passe du composé du zirconium à celui du hafnium, uniquement deux bandes d'absorption se déplacent. Elles doivent être attribuées à ν_2Zr-O (365 à 342 cm^{-1}) ou ν_1Hf-O (420 cm^{-1}) et ν_2Hf-O (340 à 325 cm^{-1}) (tableau XXI et fig.15).

Nous attribuons les bandes restantes grâce aux observations faites par spectrographie IR et Raman sur les ions $H_2PO_2^-$ (71, 85 à 91). Ils sont de forme tétraédrique, généralement de symétrie C_{2v}. La théorie des groupes prévoit pour un tel édifice neuf vibrations fondamentales dont huit actives en IR. La représentation irréductible est : $\Gamma = 4\ A_1+2B_1+2B_2+A_2$. En particulier, nous donnons les attributions faites par J.S. ZIOMEK et coll. sur le spectre de KH_2PO_2 au cours d'une analyse en coordonnées normales (87) (tableau XXI).

Dans le spectre des hypophosphitozirconates, nous remarquons tout d'abord que le nombre des bandes attribuables aux groupements hypophosphites est grand (12 à 18 bandes). Leur position ne correspond pas avec celle des huit bandes

observées dans le spectre de l'ion $H_2PO_2^-$ (87,88,'1)(tableau XXI). Les différences les plus importantes sont enregistrées pour les vibrations $\nu_{as}PO_2$ (30 à 70 cm^{-1}), $\nu_s PO_2$(75 à 50 cm^{-1}) et νPH_2(50 à 70 cm^{-1}). Ces faits impliquent que les hypophosphitozirconates ne sont pas des sels doubles. Joints à l'observation de bandes attribuables à ν Zr-O, ils prouvent la nature complexe de ces composés que l'on doit écrire $[Zr(H_2PO_2)_6]$.

Nous remarquons aussi qu'un groupement de cinq atomes ne peut donner qu'au maximum neuf bandes d'absorption. Or, nous sommes amenés à en attribuer douze à dix-huit aux vibrations des groupements H_2PO_2. Les spectres obtenus ne peuvent être que la superposition des absorptions dues aux vibrations de deux types de groupes hypophosphites. Les hypophosphitozirconates n'étant pas des sels doubles, nous pouvons faire une hypothèse de structure qui se justifie par le fait qu'elle a été envisagée pour les hexafluoro- et hexaiodatozirconates (9,17) : les groupements hypophosphites sont soit liés à un seul atome de zirconium, soit servent de pont entre deux atomes de zirconium.

C - Conclusion

Nous avons observé une très grande "solubilité" des oxydes hydratés de zirconium et de hafnium dans les solutions aqueuses d'acide hypophosphoreux, dès que la concentration en H_3PO_2 devient supérieure à 0,3 N. Cette "solubilité" est croissante en fonction de la concentration en acide.

L'étude de ces solutions par adsorption sur résines échangeuses d'ions nous montre que le "zirconium solubilisé" se trouve essentiellement sous la forme d'anions complexes. Ces anions ont un volume important qui croît en fonction de la concentration en acide hypophosphoreux.

Nous avons isolé ces anions complexes en provoquant leur précipitation. L'addition de certains cations bivalents aux "solutions d'acide hypophosphoreux ($>$ 0,01-0,02 N) et de zirconium" permet la cristallisation (cristaux hexagonaux) de composés de formule $M^{II}Zr(H_2PO_2)_6$.

Nous remarquons que les cations de rayons cristallographiques compris entre 0,65 et 0,99 Å (Mn^{++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++} et Cd^{++}) donnent des hypophosphitozirconates isotypes. Par contre, Ca^{++} (0,99 Å) provoque la formation d'un hypophosphitozirconate cristallographiquement différent. Les

cations de rayons ioniques supérieurs à 0,99 Å (Sr^{++}, Ba^{++}, Sn^{++}, Pb^{++}) ne permettent pas la formation de tels composés.

Une étude par spectrographie IR démontre que les composés $M^{II}\left[Zr(H_2PO_2)_6\right]$ et $M^{II}\left[Hf(H_2PO_2)_6\right]$ sont des sels complexes et non des sels doubles. Les groupements hypophosphites ont vraisemblablement la constitution $O - \overset{H}{\underset{H}{P}} - O$ et ils sont de deux sortes : ils sont soit liés à un seul atome de zirconium, soit servent de pont entre deux atomes de zirconium. L'anion complexe $\left[Zr(H_2PO_2)_6\right]_n^{2n^-}$ est polymérisé.

Ainsi,nous mettons en évidence le fait que l'action des solutions aqueuses d'acide hypophosphoreux de concentrations supérieures à 0,01 - 0,02 N sur les oxydes hydratés de zirconium et de hafnium conduit à la formation d'anions complexes. Le caractère complexant de cet acide est donc très supérieur à celui de l'acide phosphorique. Or, au point de vue structural, ces deux acides ne diffèrent que par la substitution de deux groupements OH par deux atomes d'hydrogène. La comparaison du caractère complexant d'un grand nombre d'oxyanions doit permettre d'apporter une explication à ce fait.

Tableau XVI : $Mg\left[Zr(H_2PO_2)_6\right]$

d	5,93	3,601	3,518	3,029	2,965	2,833	
I	TF	F	mF	F	tf	f	
d	2,729	2,453	2,354	2,289	2,240	2,176	
I	mF	F	f	m	mF	tf	
d	2,115	2,052	1,841	1,799	1,759	1,730	
I	m	m	mF	m	mF	f	
d	1,723	1,683	1,662	1,642	1,591	1,562	1,555
I	m	mF	f	f	m	m	m

Tableau XVII : $Ca\left[Zr(H_2PO_2)_6\right]$

d	8,10	7,13	6,51	5,97	5,63	5,10	5,03	4,20	4,15
I	f	f	f	m	F	F	mF	f	m
d	3,671	3,608	3,580	3,539	3,511	3,451	3,406		
I	m	F	mf	m	f	tf	f		
d	3,356	3,278	3,248	3,210	3,138	3,101	3,049	3,024	
I	mF	m	F	F	tf	f	tf	tf	
d	2,965	2,821	2,655	2,610	2,550	2,536	2,519	2,478	
I	mF	F	m	m	f	f	m	f	
d	2,354	2,340	2,325	2,311					
I	tf	tf	f	m					

Tableau XVIII : $Cd[Zr(H_2PO_2)_6]$

d	5,98	4,48	3,652	3,587	3,458	3,085	2,942
I	TF	f	mF	mF	f	TF	f
d	2,762	2,485	2,415	2,311	2,267	2,242	2,144
I	m	F	m	tf	m	f	m
d	2,099	1,886	1,819	1,794			
I	m	mF	f	m			

Tableau XIX : $Zn[Zr(H_2PO_2)_6]$

d	5,91	4,36	3,594	3,511	3,412	3,019	2,821	2,725
I	TF	tf	F	mF	tf	F	f	mF
d	2,446	2,346	2,283	2,237	2,176	2,113	2,045	1,992
I	F	f	f	mF	f	mF	mF	tf
d	1,886	1,836	1,796	1,753	1,736	1,724	1,706	1,680
I	tf	mF	m	F	tf	tf	m	mF
d	1,657	1,639	1,589	1,560	1,548			
I	f	m	mF	mF	m			

C H A P I T R E IX

RESUME BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ETAT IONIQUE DU ZIRCONIUM ET DU HAFNIUM DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES D'OXYANIONS MINERAUX

Pour compléter les cinq études que nous avons faites, nous rassemblons succintement les données bibliographiques existantes sur l'état ionique du zirconium et du hafnium dans les solutions d'oxyanions minéraux. Les milieux le plus souvent étudiés sont : les solutions perchloriques, sulfuriques, nitriques, oxaliques et carbonatées.

Solutions sulfuriques

Par électromigration, extraction et adsorption sur résines échangeuses d'ions, on détermine la présence d'anions

complexes du zirconium à partir d'une concentration en acide sulfurique libre de 0,2 N (10,18,20,23). Ces formes anioniques deviennent prépondérantes dès que la concentration en H_2SO_4 est supérieure à 0,5 N (20).

L'existence du zirconium et du hafnium sous formes anioniques est confirmée par l'obtention d'un grand nombre de sulfatozirconates et hafniates complexes solides (7,8,93,95).

Solutions perchloriques

Les ions ClO_4^- ne sont généralement pas complexants. Aussi, le zirconium et le hafnium contenus dans les solutions d'acide perchlorique de concentration inférieure à 3-4 N se trouvent sous formes cationiques. Les cations mis en évidence sont : $Zr(OH)_2^{2+}$ - $Zr_3(OH)_5^{7+}$ - $Zr_4(OH)_8^{8+}$ (20,23,94).

Mais, pour des concentrations en acide libre supérieures à 3-4 N, il y a formation d'anions complexes. Cependant, leur proportion reste toujours inférieure à celle des formes cationiques (18,20).

Solutions nitriques

Les solutions d'acide nitrique sont peu complexantes vis-à-vis du zirconium et du hafnium. Les formes anioniques complexes n'apparaissent qu'à partir d'une concentration en acide de 2 à 3 N (10,11). Les formes anioniques deviennent prépondérantes dès que la concentration en acide est supérieure à 6 N. Il existerait alors les anions $\left[Zr(OH)_2(NO_3)_4\right]^{2-}$ et $\left[Zr(NO_3)_6\right]^{2-}$ (10,20). Cependant, bien qu'un nitrate acide soit connu $\left[H_2Zr(NO_3)_6(H_2O)_4\right]$, aucun nitratozirconate complexe n'a été obtenu à l'état solide (3).

Solutions carbonatées

Les "carbonates de zirconium et de hafnium" sont très solubles en présence d'un léger excès d'ions carbonates. De nombreuses études récentes ont montré que le zirconium est sous forme d'anions complexes dès que le rapport $\frac{CO_3^{--}}{Zr}$ en solution devient supérieur à 1 (96,97,98). De plus, il a été démontré que la tendance à former des complexes avec le zirconium décroît dans le sens :

$$F^- > CO_3^{--} > C_2O_4^{--} > SO_4^{--} \qquad (99)$$

Le caractère complexant des ions carbonates est

confirmé par le fait qu'il existe un grand nombre de carbonatozirconates complexes solides (97,98,100,101).

Solutions d'oxyanions polycondensés $(X_n O_m)^{p-}$.

Tous ces ions sont très complexants vis-à-vis du zirconium et du hafnium. A cela, une raison majeure : leur condensation permet la formation de chélates.

Le cas le plus typique est celui de l'ion oxalate. Aux divers anions complexes formés correspond un très grand nombre d'oxalatozirconates solides (95,102,103,104). Le zirconium forme aussi des anions complexes dans les solutions de polyphosphates (105,106) ou dans celles d'eau oxygénée alcaline (107).

Par ailleurs, des essais préliminaires nous ont montré que les oxydes hydratés de zirconium et de hafnium sont très "solubles" dans les solutions aqueuses de persulfates. Par évaporation de ces solutions, on obtient des persulfatozirconates cristallisés, à symétrie très basse et difficiles à définir.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

La chimie du zirconium et du hafnium en milieux aqueux est encore très insuffisamment connue. En particulier, aucune étude systématique et comparative n'avait été faite sur l'action des oxyanions minéraux. Aussi, avons nous étudié celle des coordinats minéraux oxygénés OH^-, IO_3^-, $NH_2SO_3^-$, PO_4^{3-} et $H_2PO_2^-$. Ces études viennent compléter les observations déjà enregistrées sur l'état ionique du zirconium et du hafnium dans les solutions sulfuriques, perchloriques, nitriques et carbonatées ou dans les composés solides obtenus dans chacun de ces milieux.

Conformément aux prévisions que nous avions pu faire d'après les conceptions de L. PAULING (1) sur l'électroneutralité et la répartition des charges (Introduction), nous montrons que les composés oxygénés du zirconium ou du hafnium sont soit des sels complexes, soit des composés covalents polymères.

Ainsi, au cours de ce travail, nous avons préparé et étudié plus de trente composés solides du zirconium et du hafnium parmi lesquels vingt-cinq étaient inconnus jusqu'à ce jour. Les techniques utilisées sont l'analyse thermique, la diffraction des RX et la spectrographie IR. En comparant nos résultats avec ceux obtenus antérieurement, nous en concluons que les composés oxygénés du zirconium et du hafnium obtenus en milieux aqueux peuvent se classer en trois types.

a) Il existe des composés dans lesquels le zirconium et les coordinats (OH,H_2O,X) forment un cation complexe de la forme $\left[Zr_x(OH)_y(H_2O)_z\right]^{n+}$ ou $\left[Zr_x(OH)_y(H_2O)_z(X)_v\right]^{n+}$, X représentant un oxyanion. Cette classe comprend les perchlorates, les sulfamates, certains sulfates et nitrates basiques et, sous certaines réserves, l'iodate $Zr(IO_3)_4(H_2O)_3$(7,8,17, 108). Nous remarquons que ce genre de composés se forme dans les milieux acides forts dilués.

b) Le deuxième type correspond aux composés covalents polymérisés. Nous avons montré que tous les phosphates, les pyrophosphates et les iodates sauf $Zr(IO_3)_4(H_2O)_3$ (17) sont de ce type. Il en est de même de quelques sulfates et nitrates, en particulier $Zr(SO_4)_2(H_2O)_4$ - $Zr_2(OH)_2(SO_4)_3(H_2O)_4$-... $Zr(OH)_2(NO_3)_2(H_2O)_4$...(7,8,108).

c) Enfin il y a l'ensemble des sels dans lesquels le zirconium et les coordinats forment un anion complexe. Jusqu'ici seuls étaient connus les sulfato-, carbonato- et oxalatozirconates (7,8,93,95,97,98,100,101,102,103,104). Nous avons préparé et caractérisé par spectrographie IR des sels complexes identiques en milieux acides hypophosphoreux et iodique (17). Ils correspondent aux formules $M^{II}\left[Zr(H_2PO_2)_6\right]$ et $M_2^{I}\left[Zr(IO_3)_6\right]$ (17). L'anion complexe est polymérisé.

Nous avons aussi comparé les possibilités de complexation du zirconium et du hafnium par une série d'oxyanions minéraux pour déterminer les caractères essentiels favorisant cette complexation. Nous avons ainsi identifié la nature des ions formés par le zirconium (Hf), pour chaque coordinat étudié. Les méthodes usuelles étant inapplicables, nous utilisons l'adsorption sur résines échangeuses d'ions pour déterminer si le zirconium ou le hafnium en solution sont sous la forme de cations ou d'anions complexes.

Cette comparaison du pouvoir complexant des oxyanions est basée sur deux critères : la concentration en oxyanions à partir de laquelle on note la présence d'anions complexes, et celle à partir de laquelle les formes anioniques deviennent prépondérantes.

Tout d'abord nous remarquons que les anions polycondensés ($S_2O_8^{--}$, $C_2O_4^{--}$, $(PO_3)_n^{n-}$,...) sont très complexants parce que leur condensation favorise la formation de chélates. Nous ne considérons par la suite que les anions monocondensés.

Nous donnons dans le tableau XXII, une récapitulation des travaux antérieurs et de nos résultats.

Tableau XXII

	CO_3^{--} *	$H_2PO_2^-$	SO_4^{--} *	IO_3^-	$NH_2SO_3^-$	NO_3^- *	ClO_4^- *	PO_4^{3-}
Présence d'anions complexes		0,01 à 0,02N	0,2N	0,4N	1,5 à 1,7N	2 à 3N	3 à 4N	12N
anions complexes prépondérants.	$\frac{CO_3^{--}}{Zr} > 1$	0,3 N	0,5N	0,4N	-	6N	-	-

* travaux antérieurs

Nous remarquons ainsi que la tendance à former des complexes anioniques avec le zirconium ou le hafnium décroît de gauche à droite dans la série :

$$CO_3^{--} > H_2PO_2^- > SO_4^{--} > IO_3^- \gg NH_2SO_3^- > NO_3^- \geqslant ClO_4^- > PO_4^{3-}$$

Pour déduire de cette classification les caractères essentiels favorisant les propriétés complexantes des anions oxygénés, nous donnons dans le tableau XXIII les principales caractéristiques de chaque oxyanion.

Il apparaît que les possibilités de complexation du zirconium et du hafnium par un oxyanion sont surtout liées à l'électronégativité de l'atome porteur d'oxygène et au rapport de la charge de l'anion par le nombre d'atomes d'oxygène. En effet, pour une même électronégativité de l'atome porteur d'oxygène, l'anion le plus complexant sera celui pour lequel le rapport de la charge totale par le nombre d'atomes d'oxygène est le plus grand (CO_3^{--}, $\frac{2}{3} >$ SO_4^{--}, $\frac{1}{2} >$ IO_3^{-}, $\frac{1}{3}$). Si par contre nous gardons constant le rapport de la charge totale de l'ion par le nombre d'atomes d'oxygène, le plus complexant sera l'anion dont l'atome porteur d'oxygène a l'électronégativité la plus faible ($IO_3^- > NH_2SO_3^-$)($H_2PO_2^- > SO_4^{--}$).

Nous constatons que, ne paraissent avoir aucune influence : le nombre de doublets libres sur l'atome central, le nombre de paires d'électrons π, la force et la longueur des liaisons X - O.

L'effet stérique permet d'apporter une explication

Tableau XXIII

	Electronégativité de l'atome porteur d'oxygènes	charge / n.at.oxyg.	pK_1	Doublets libres sur l'atome porteur d'oxygènes	Pairs électrons π	distances Y-O A	rayons hyd. des ions (Å)
Références	1, 109		1,57, 53	110	110	1,111, 72,112	53, 113
CO_3^{--}	2,5 (2,50)	2/3	6,4	0	1	1,32	3,91
$H_2PO_2^-$	2,1 (2,06)	1/2	2	0	1	1,51	3,58
SO_4^{--}	2,5 (2,44)	1/2	<0	0	2	1,49	3,68
IO_3^-	2,5 (2,21)	1/3	<0	1	2	1,8-2,0	3,64
$NH_2SO_3^-$	2,5 (2,44)	1/3	0,99	0	2	1,47-1,49	4,02
NO_3^-	3 (3,07)	1/3	<0	0	1	1,22	3,50
ClO_4^-	3 (2,83)	1/4	<0	0	3	1,44	2,65
$H_2PO_4^-$	2,1 (2,06)	1/4	2,1	0	1	1,54	
HPO_4^{--}	2,1 (2,06)	1/2	7,2	0	1	1,54	4,6
OH^-	2,1	1		0	0		1,04

supplémentaire au fait que les anions PO_4^{---} et $NH_2SO_3^-$ soient moins complexants que $H_2PO_2^-$ et IO_3^- (rh).

De plus, le degré de dissociation d'un polyacide intervient. C'est le cas par exemple, de l'acide phosphorique. Cet acide est peu complexant parce que seul doit être présent l'ion $H_2PO_4^-$ dans le domaine des fortes concentrations atteintes.

Le cas de l'ion OH^- est difficilement comparable aux précédents. Les "zirconates et hafniates" ne deviennent notablement solubles qu'à partir d'une concentration voisine de 6N en KOH. Cette constatation signifie que, jusqu'à cette concentration, le zirconium est contenu dans des molécules très polymérisées. Contrairement à H^+, OH^- rompt difficilement les liaisons Zr - O - Zr ou Zr - OH - Zr.

Il existe de nombreux acides minéraux oxygénés dont le pouvoir complexant vis-à-vis du zirconium n'a pas été étudié. A partir de nos conclusions, il nous semble possible de faire les prévisions suivantes.

Parmi les oxyanions dont l'électronégativité de l'atome porteur d'oxygènes est comprise entre 2 et 2,5 (I,S,

Se, Te, P, As), les ions qui ont un rapport important de la charge totale par le nombre d'atomes d'oxygène ($> \frac{1}{3}$) seront très complexants. C'est le cas par exemple des anions SO_3^{--}, SeO_3^{--}, SeO_4^{--}, TeO_3^{--}, HPO_3^{--}, AsO_2^- et des dérivés phosphineux, phosphiniques et phosphoniques ($RPHO_2^-$, $RR'PO_2^-$, RPO_3^{--}), suivant leur solubilité et la taille de l'ion.

Nous avons vu aussi que les acides polycondensés ont une forte tendance à former des complexes avec le zirconium. On peut sans doute prévoir que ce sera le cas des acides polythioniques suivant la longueur de la chaine $(S)_n$, de l'ion hypophosphorique et des dérivés du soufre et du phosphore ($R - SO_3^-$ et $RR'PO_2^-$) dont la partie organique ou minérale R comporte des groupements hydroxyles ou carboxyliques.

Les acides non cités doivent être peu complexants car, ou bien trop peu dissociés (HIO, H_5IO_6, H_3BO_3, H_6TeO_6), ou bien l'atome porteur d'oxygènesest trop électronégatif (Cl, Br, N).

Nous pensons être en droit de conclure que notre étude apporte quelques renseignements pour mieux comprendre une partie de la chimie du zirconium et du hafnium.

B I B L I O G R A P H I E

(1) L. PAULING, The nature of the chemical Bond, Cornell University Press, New York 1960.

(2) F.A. COTTON, G. WILKINSON, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publischers, London 1962.

(3) R.B. HESLOP, P.L. ROBINSON, Inorganic Chemistry, Elsevier Publishing Company, London 1961.

(4) S.J. LIPPARD, F.A. COTTON, Progressin Inorganic Chemistry Vol. 8, Interscience Publishers, 1967.

(5) F. BASOLO, R.G. PEARSON, Mechanisms of Inorganic Reactions, John Wiley, New York 1967.

(6) R.G. PEARSON, Sciences, 1966, 151, 172 ; J.am.chem.Soc.1963 85,3533.

(7) A. CLEARFIELD, Rev. Pure and Appl. Chem. 1964, 14, 91.

(8) W.B. BLUMENTHAL, The Chemical Behaviour of zirconium, Van Nostrand Comp. Inc., Princeton 1958.

(9) J. FISCHER , Thèse Strasbourg 14/12/1968.

(10) B. TREMILLON, C. CORNET, M. THIBAULT, J. HURE, Bull.Soc. Chim., 1961, 286.

(11) R.C. FAY, T.J. PINNAVAIA, Inorg. Chem., 1968, 7(3), 508.

(12) K. DEHNICKE, K.U. MEYER, Z.anorg.allg.Chem., 1964,331,121.

(13) C.G. BARRACLOUGH, D.C. BRADLEY, J. LEWIS, I.M. THOMAS, J. chem. Soc., 1961, 2601.

(14) C.J. HARDY, B.O. FIELD, D. SCARGILL, J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, 408.

(15) Y.Y. KHARITONOV et coll., Zh.Neorg.Khim., 1964,9(6), 1369.

(16) J. WEIDLEIN, U. MULLER, K. DEHNICKE, Spectrochim. Acta 1968 24 A(3), 253.

(17) J. DEABRIGES, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 10, 4005.

(18) B.I. NABIVANETS, Russ. J. Inorg. Chem., 1961,6(5),586 1961, 6(6),677.

(19) Von D. NAUMANN, Z. anorg. allg. Chem., 1961, 309, 37.

(20) B.A.J. LISTER, L.A. McDONALD, J.chem.Soc., 1952, 4315.
B.A.J. LISTER, J. chem. Soc., 1951, 3123.

(21) I.N. MAROV, D.I. RYABCHIKOV, Russ. J. Inorg. Chem. 1962 7(5), 533.

(22) S. AHRLAND, D. KARIPIDES, B. NOREN, Acta chem.scand., 1963, 17, 411.

(23) R.G. DESHPANDE, P.K. KHOPKAR, C.L. RAO, H.D. SHARMA, J.Inorg.Nucl.Chem., 1965,27(10), 2171.
R.E. CONNICK, W.H. McWEY, J.am.chem.Soc., 1949,71,3182.

(24) V.M. PESHKOVA, N.V. MEL'CHAKOVA, S.G. ZHEMCHYZIN, Zh. Neorg. Khim., 1961, 6, 1233.

(25) N.P. PROKHOROVA, N.E. BREZHNEVA, Russ. J. Inorg. Chem., 1967, 7, 953.

(26) BERTIL NOREN, Acta chem. scand., 1967; 2435.

(27) L.P. VARGA, D.N. HUME, Inorg. Chem., 1963, 2(1), 201.

(28) M.L. FREEDMAN, J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, 25, 575.

(29) R.W. STONGHTON, A.J. FRY, J.E. BARNEY, J.Inorg.Nucl.Chem., 1961, 19, 286.

(30) A.P. ROY, J. Chim. Phys., 1968, 65(3), 475.

(31) E.M. LARSEN, PEI WANG, J. am. chem. Soc., 1954, 76, 6223.

(32) P. COURTELANCHE, J.C. MERLIN, Bull.Soc. Chim.France,1968,2,836.

(33) R.L. ANSTADT, S.Y. TYREE, J.Inorg.Nucl.Chem., 1962, 24, 913.

(34) D.B. COPLEY, S.Y. TYREE, Inorg. Chem., 1968, 7(7), 1472.

(35) G.M. LUHA, P.A. VANGHAN, J. chem. Phys., 1960, 33, 194.

(36) D.A. WILLIAMS-WYNN, J. Phys. Chem., 1959, 63, 2065.

(37) J.S. JOHNSON, K.A. KRAUS, J. am. chem. Soc., 1956, 78, 3937.

(38) A.K. BABKO, G.I. GRIDCHINA, Russ. J. Inorg.Chem., 1961,6,680.

(39) B. SPINNER, Rev. Chem. Min. France, 1968, 5(4), 839.

(40) B. TREMILLON, Les séparations par les résines échangeuses d'ions, Gauthiers-Villars, Paris, 1965.

(41) R.B. HAHN, J. am. chem. Soc., 1955, 77, 4777.
Anal. Chem. 1949, 21, 1579.
J. am. chem. Soc., 1957, 79, 1298.

(42) A. CLEARFIELD, Inorg. Chem., 1964, 3, 146.
Rev. Pure and Appl. Chem., 1964, 14, 91.

(43) J. LIVAGE, Bull. soc. Chim. France, 1968, 2, 507.
J. LIVAGE, K. DOI, C. MAZIERES, J.am.Ceram.Soc.,1968,51(6),349.

(44) TATSUO KAEKAWA, MINORU TERADA, Trans.japan Inst.Métals,1963 4(1), 57.

(45) W.T. McDEVITT, W.L. BAUN, J.Am.Ceram.Soc.,1964,47(12),622.

(46) L.M. ZAITSEV, Zh. Neorgan Khim., 1966, 11(7), 1684.

(47) A.S.T.M. X-Ray Powder Data File.

(48) G.L. CLARK, D.H. REYNOLDS, Ind. Eng. Chem. 1937, 29(6),711.

(49) R.L. WILLIAMS, R.J. PAGE, J. chem. Soc., 1957, 4143.

(50) M. TOURNOUX, Bull. Soc. Chim., 1965, 1834.

(51) H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem., 1954, 275, 225.

(52) P. PASCAL, Nouveau traité de chimie Minérale,Masson, Paris 1960, XVI, p. 617.

(53) M. PATRON, L'industrie chimique, 1955, 457, 237.
E.S. KING, W. KING, J. am. chem. Soc., 1952, 74, 1212.

(54) M. CAPESTAN, Ann. Chim. 1960, 207
C. ROCCHICCIOLI, C. R. Acad. Sci., 1962, 1942.

(55) A. M. VUAGNAT, E.L. WAGNER, J. chem. Phys., 1957, 26,77.

(56) R.S. KATIYAR, Proc. Indian Sci., 1966, 63, A1, 20.

(57) G. CHARLOT, D. BEZIER, Analyse quantitative minérale, troisième édition, Masson, Paris 1955.

(58) W.B. BLUMENTHAL, Ind. Eng. Chem., 1954, 46, 528.

(59) Von HEVESY, K. KIMURA, Z. angew. Chem., 1925, 38, 774.

(60) P. HAUTEFEUILLE, J. MERGOTTET, C. R. Acad. Sci.,1886,102,1017.
M. WUNDER, B. JEANNERET, C.R.Acad. Sci., 1911, 152, 1770
J.H. de BOER, Z. anorg. allg. Chem., 1927, 165, 5.

(61) A. CLEARFIELD, J.A. STYNES, J. Inorg. Nucl. Chem., 1964,26(1),117.
A. CLEARFIELD, R.H. BLESSING, J.A. STYNES, J. Inorg. Nucl. Chem. 1968, 30, 327 et 2249.

(62) V. VESELY, V. PEKAREK, J. Inorg. Nucl. Chem.,1963, 25(6),697.
G.H. NANCOLLAS, V. PEKAREK, J.Inorg. Nucl.Chem., 1965,27,1409.
L. SEDLAKOVA, V. PEKAREK, J. Less.Common Métals, 1966,10(2),130.
V. VESELY, V. PEKAREK, Bull. soc. chim., 1968, 1832.

(63) P. PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, Masson, Paris 1963, tome IX, p. 643, 429, 790.

(64) C.B. AMPHLETT, Inorganic Ion-Exchangers, Elsevier,Amsterdam,1964.

(65) Jorgen ALBERTSSON, Acta chem. scand., 1966, 20, 1689.

(66) F. MONNIER, L. WINAND, Bull. Soc. chim. France, 1968,1829.

(67) L. BAETSLE, J. PLESANAKERS, J. Inorg. Nucl. Chem.,1961, 21, 124.

(68) A. WINKLER, E. THILO, Z. anorg. allg. Chem., 1966, 346, 92.

(69) BELL, Ind. Eng. chem., 1948,40,1464 .

(70) A. MUTSCHIN, K. MAENUCHEN, Z. anal. Chem., 1957, 156, 241.
L. WINAND, Ph. DREZE, Bull. Soc. chim. Belges, 1962,71, 410.
A.C. CHAPMAN, L.E. THRILWELL, Spectrochim. Acta,1964,20(6),937.

J. FRAISSARD, J.J. ETIENNE, Bull. soc.Chim. France,1968,1756.
L.C. THOMAS, R.A. CHITTENDEN, Spectrochim.,Acta,1964, 20, 467.
H. RATAJCZAK, Z. MIELKE, J. mol. Struct., 1968,1(4-5),397.
E. STEGER, Z. anorg. allg. Chem., 1964, 331, 169.

(71) KAZUO NAKAMOTO,Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, John Wiley, New York, 1963.

(72) G.R. LEVI, G. PEYRONEL, Z. Krist., 1935, 92, 190.

(73) E. STEGER, G. LEUKROTH, Z. anorg. allg. Chem., 1960, 303,169.

(74) W.G. PALMER, J. chem. Soc., 1961, 1552.

(75) E. STEGER, B. KAESSNER, Z. anorg. allg. Chem., 1967, 355,131.

(76) C. LARSON, D.T. CROMER, Acta crystallogr., 1961, 14, 128.

(77) P. TARTE, M.Th. PAQUES-LEDENT, Bull.Soc.chim.France,1968,1750.

(78) W.N. ZACHARIASEN, R.C.L. MOONEY, J.chem.Phys.,1934,2,34.

J.S. ZIOMEK, J.R. FERRARO, D.F. PEPPARD, J.mol.Spectroscopy, 1962,8,212.

(79) O. HAUSER, H. HERZFELD, Z. anorg. allg. Chem., 1914,84,92.

(80) A.F. WELLS, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, London 1962.
P.J.DURRANT, B. DURRANT, Introduction to advanced Inorganic chemistry, Longmans, London, 1962.

(81) S. GLASSTONE, Electrochimie des solutions, Felix Alcan, Paris 1936.

(82) R.A. ROBINSON, R.H. STOKES, Electrolyte Solutions, Butterworths Scientific Publications, London 1955.

(83) R. PRIBIL, Komplexone in der chemischen Analyse, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1961.

(84) M. MAURIN, Bull. soc. Chim. France, 1962, p. 1497.

(85) L.S. MAYANTS, F.I. MAKOSOV, Izv.Akad.Nauk.SSSR,1965,1(4),546.

(86) E.A. ROBINSON, Canad. J. Chem., 1963, 41, 3021.
E.A. ROBINSON, Canad. J. Chem., 1963, 41, 173.

(87) J.S. ZIOMEK, J.R. FERRARO, D.F. PEPPARD, J.mol.Spectroscopy, 1962, 8, 212.

(88) MASAMICHI TSUBOI, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 1351.

(89) C. DUVAL, J. LECOMTE, C. R. Acad. Sci., 1955, 240, 66.

(90) D.E.C. CORBRIDGE, E.J. LOWE, J. chem. Soc., 1954, 493.

T.J. HANWICK, P.O. HOFFMANN, J. chem. Phys., 1951, 19, 708.

(91) J.P. MATHIEU, J. JACQUES, C. R. Acad. Sci., 1942, 215,346.
R.W. LOVEJOY, E.L. WAGNER, J. phys. Chem., 1964, 68, 544.

(93) I.G. ATANOV, L.M. ZAITSEV, Zh. Neorgan Khim., 1967, 2,365.
G.S. BOCHKAREV, I.G. ATANOV, L.M. ZAITSEV, Zh.Neorgan.Khim., 1966, 11, 8, 1758.
N.F. ERMOLENKO, G.I. VASIL'EVA, Uchenye Zapiski Belours Gosudarst, Univ. V.I. Lenina, Ser.Khim.,1958,42,271.

(94) A.J. ZIELEN, R.E. CONNICK, J. am. chem.Soc., 1956,78,5785.

(95) P. PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, Masson, Paris, 1963, tome IX, p. 612, 552, 635, 734.

(96) Rapport CEA - SECA n° 070 mai 1965.

(97) V.A. MIKHAJLOV, E.F. GRIGOR'EVA, Zhur Neorgan. Khim.,1961, 6, 1484.

(98) T.F. LIMAR, K.P. SHATSKAYAN, Zhur Neorgan. Khim., 1963,8,2483 et 1965, 10, 115.

(99) L.M. ZAITSEV, L.A. POSPELAVA, I.G. ATANOV, V.N. KAKUNOVA, Zhur Neorgan. Khim., 1968, 13, 1317.

(100) L.A. POSPELEVA, L.M. ZAITSEV, Zhur Neorgan. Khim.,1966,11,1863.

(101) ASLANOV, NAVOSELEVA, Zhur Neorgan.Khim., 1963, 8, 1378.

(102) E.L. MUETTERTIES, C.M. WRIGHT, J. am.chem.Soc.,1965,87,4706.

(103) M.A. El. GUEBECHY, N. SOUKA, J. chem. U.A.R.,1966, 8(3),275.

(104) U.V. SUBBANNA, A.K. BHATTACHARYA, Proc.Nat.Acad.Sci.India, 1960, A29, 127.

(105) H.H. WILLARD, R.B. HAHN, Anal. Chem., 1949, 21, 293.

(106) R.C. MEHROTRA, N.R. DHAR, Proc. Nat. Inst. Sci. India,1950 16,59.

(107) R. SCHWARTZ, D. GIESE, Z. anorg. allg. Chem.,1928,176,219.

(108) D.B. McWHAN, G. LUNDGREN, Inorg.Chem., 1966, 5, 284.

(109) F.A. COTTON, G. WILKINSON, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, 1962.

(110) A.F. WELLS, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, London, 1962.
P.J. DURRANT, B. DURRANT, Introduction to advanced Inorganic Chemistry, Longmans, London, 1963.

(111) P. BAUMGARTEN, Ber., 1939, 620, 820.
FRANK, KANDA, KING, J. am. chem. Soc., 1951, 73, 2315.

(112) I. NARAY-SZABO, J. NEUGEBAUER, J. am.chem.Soc.,1947,69,1280.
C.H. Mac GILLAVRY, C.L. PANTHELEON Van ECK, Rec.Trav.chim. Pays-Bas, 1943, 62, 729.
ROGERS, HELMHOLZ, J. am. chem. Soc., 1941, 63, 278.
A.F. WELLS, Acta crystallogr., 1949, 2, 128.

(113) R.A. ROBINSON, R.H. STOKES, Electrolyte Solutions, Butterworths Scientific Publications, London, 1955
C.B. MONK, J. am. chem. Soc., 1948, 70, 3281.
Von I.M. KOLTHOFF, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1927, 46,350.